THESE

PRESENTEE

A L'UNIVERSITE DE PARIS-SUD
CENTRE D'ORSAY

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ES SCIENCES PHYSIQUES

par

Tayeb MOHAMMED BRAHIM

ETUDE DES NIVEAUX D'ENERGIE PROFONDS DANS L'IODURE MERCURIQUE
APPLICATION A LA DETECTION NUCLEAIRE

Soutenue le 23 mars 1982, devant la Commission d'Examen

MM.	R.	CASTAGNÉ	Président
	P.	SIFFERT	
	Y.	MARFAING	
	J.P.	FILLARD	Examinateurs
	M.	BENMALEK	
	A.	FRIANT	

THESE

PRESENTEE

A L'UNIVERSITE DE PARIS-SUD
CENTRE D'ORSAY

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ES SCIENCES PHYSIQUES

par

Tayeb MOHAMMED BRAHIM

ETUDE DES NIVEAUX D'ENERGIE PROFONDS DANS L'IODURE MERCURIQUE
APPLICATION A LA DETECTION NUCLEAIRE

Soutenue le 23 mars 1982, devant la Commission d'Examen

MM.	R.	CASTAGNÉ	Président
	P.	SIFFERT	
	Y.	MARFAING	
	J.P.	FILLARD	Examinateurs
	M.	BENMALEK	
	A.	FRIANT	

UNIV.
LEIDEN
SRL.

Aux Parents,
Aux frères et soeurs,

A Nahid,

Cette étude a été, en grande partie, réalisée au Département d'Electronique et d'Instrumentation Nucléaire du CEN Saclay. Que Monsieur WEILL Directeur du DEIN et Monsieur FRIANT, qui m'ont accueilli dans leur laboratoire, trouvent ici l'expression de ma reconnaissance.

Je remercie Messieurs les Professeurs CASTAGNÉ et FILLARD ainsi que Monsieur SIFFERT d'avoir bien voulu juger ce travail.

Que Monsieur MARFAING qui a bien voulu guider ce travail trouve ici l'expression de mes remerciements.

Ma reconnaissance va également à Monsieur BENMALEK de m'avoir permis de continuer l'étude dans son laboratoire ainsi que pour ses constants encouragements.

Je remercie Monsieur POTTIER Directeur Adjoint du DEIN pour toute l'aide qu'il a bien voulue m'apporter.

Certaines expériences ont été effectuées au CESR Toulouse et au CNRS Bellevue. Je tiens à remercier Madame BIELLE-DASPET et son équipe ainsi que les collègues du laboratoire de Physique des Solides de Bellevue pour leur aimable coopération.

Je remercie mon collègue MELLET pour sa collaboration fructueuse.

Je ne saurais oublier dans ces remerciements mes collègues du laboratoire des cristaux et couches minces du CSTN ainsi que Monsieur SALIOU du CEN Saclay.

Je remercie enfin tous ceux qui ont aidé à la réalisation de ce travail.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41547326_0029

SOMMAIRE

Pages

Chapitre A - INTRODUCTION 1

Bibliographie 5
Figures 8

Chapitre B - PRESENTATION DU MATERIAU 11

B.1. Structure cristalline 11
B.2. Méthodes de croissance 12

B.2.1. Croissance à partir de la phase vapeur 12
B.2.2. Croissance en solution 13

B.3. Caractéristiques 14

B.3.1. Caractère excitonique 15
B.3.2. Largeur de la Bande Interdite 15
B.3.3. Constante diélectrique 16
B.3.4. Mobilités des porteurs de charge 16

Bibliographie 18
Figures 22

Chapitre C - PREPARATION DES ECHANTILLONS 29

C.1. Forme des cristaux 29
C.2. Sciage des cristaux 29
C.3. Polissage 30
C.4. Clivage 30
C.5. Etching 30
C.6. Dépôt des électrodes 31

Figures 34

Pages

Chapitre D - METHODES EXPERIMENTALES 39

D.1. Transmission optique 39
D.2. Photoconductivité 40

D.2.1. Photoconductivité en fonction de la longueur d'onde d'excitation 40
D.2.2. Quencing thermique de la photoconductivité 41
D.2.3. Quenching optique de la photoconductivité 44
D.2.4. Mesure de la durée de vie des porteurs 45

D.3. Courant thermiquement stimulé 47

D.3.1. Principe 47
D.3.2. Théorie 48
D.3.3. Traitement des spectres 57
D.3.4. Montage expérimental 59
D.3.5. Commentaires 60

D.4. Spectres nucléaires 61

Bibliographie 62
Figures 67

Chapitre E - CARACTERISTIQUES GENERALES 75

E.1. Largeur de la Bande Interdite 75

E.1.1. Spectre d'absorption 75
E.1.2. Mesures de photoconductivité 76
E.1.3. Courant d'obscurité 77

E.2. Durée de vie 77

Bibliographie 79
Figures 80

Chapitre F - RESULTATS EXPERIMENTAUX 87

F.0. Introduction 87
F.1. Photoconductivité en lumière visible 89

F.1.1. Photocourant dans le plan perpendiculaire à l'axe c 89
F.1.2. Photocourant dans la direction de l'axe c 90

F.2. Quenching thermique de la photoconductivité 91
F.3. Quenching optique de la photoconductivité 94

Pages

F.4. Courant thermiquement stimulé 95

F.4.1. Spectres des échantillons sensibles à l'éclairement prolongé 96

F.4.1.1. Spectres avant éclairement 96

F.4.1.2. Spectres après éclairement 97

F.4.2. Spectres des échantillons stables sans éclairement 97

F.4.3. Niveaux particuliers 99

F.4.4. Conclusion 100

F.5. Spectres nucléaires 101

F.5.1. Avant éclairement 101

F.5.2. Après éclairement 101

F.5.3. Résultats 101

Bibliographie 103

Figures 107

Chapitre G - ESSAI DE MISE AU POINT D'UN MODELE DE NIVEAUX 129

G.1. Niveaux mis en évidence par les différentes méthodes expérimentales 129

G.1.1. Photoconductivité 129

G.1.2. Quenching thermique de la photoconductivité ... 129

G.1.3. Quenching optique de la photoconductivité 130

G.1.4. Courant thermiquement stimulé 130

G.2. Modèle découlant de ces méthodes 130

G.3. Corrélation entre le modèle proposé et les mesures de durée de vie à température ambiante 131

G.3.1. Discussion 131

G.3.2. Calcul 134

G.3.2.1. Avant éclairement 134

G.3.2.2. Après éclairement 138

G.3.3. Conclusion 140

Figures 142

Pages

Chapitre H - POLARISATION 145

H.1. Mise en évidence 145

H.1.1. Cristaux type LETI 145

H.1.1.1. Présentation du phénomène 145

H.1.1.2. Effet d'un éclairement interbande prolongé 146

H.1.1.3. Effet d'une irradiation prolongée 147

H.1.1.4. Structure métal-isolant-semiconducteur 148

H.1.2. Cristaux type EG & G 149

H.1.3. Conclusion 149

H.2. Essai de compréhension des phénomènes 151

Bibliographie 153

Figures 154

CONCLUSION 159

Chapitre A

INTRODUCTION

Depuis l'avènement des détecteurs à semiconducteur, la spectrométrie nucléaire a fait un bond en avant. Avant l'introduction des matériaux semiconducteurs, l'utilisation des scintillateurs NaI activés au thallium comme détecteurs de rayonnements γ était très répandue. Ces scintillateurs de par leur grand volume possèdent une bonne efficacité dans le domaine 0,1 à 5 MeV. Ils fonctionnent à température ambiante. Cependant leur résolution est faible (6% pour le pic 662 keV du ^{137}Cs).

L'introduction des semiconducteurs a largement amélioré cette résolution. Les premiers semiconducteurs à être utilisés sont les deux matériaux dont les nombreuses applications ont permis un grand développement technologique : le germanium et le silicium. Ce ne sont cependant pas les meilleurs à satisfaire les critères d'utilisation d'un semiconducteur en spectrométrie de rayonnement γ. Ces critères [1, 2] peuvent être résumés par :

- Un numéro atomique Z aussi élevé que possible : en effet le type d'interaction essentiel en spectrométrie γ est l'effet photoélectrique pour lequel la section efficace d'absorption des photons est proportionnelle à Z^5.

- Un faible bruit de génération thermique. La largeur de la Bande Interdite E_g doit être grande. Cependant une largeur trop grande aboutirait à une probabilité de piégeage et une énergie de création d'une paire électron-trou ε prohibitives. En effet ε est proportionnelle à E_g et est liée à la résolution pour un détecteur présentant un collectage de charge parfait par la relation :

$$LTMH = 2{,}355\ (\varepsilon FE)^{1/2}$$

où LTMH est la largeur à mi-hauteur du pic, F le facteur de Fano et E l'énergie du rayonnement.

Ainsi une bonne résolution implique un produit εF minimum. Des calculs ont montré que ce produit est minimum pour E_g compris entre 1 et 1,5 eV.

- Bon collectage des charges : pour celà, le piégeage des porteurs de charge ainsi que leur temps de transit à travers le détecteur doivent être aussi faibles que possible. Ce temps de transit étant inversement proportionnel au produit $\mu\tau E$ (mobilité, durée de vie, champ électrique appliqué), les porteurs doivent posséder des mobilités et des durées de vie suffisantes.

Le tableau A.1 [34] présente les différentes propriétés liées à ces critères des semiconducteurs susceptibles d'être utilisés pour la détection de rayonnement γ. Nous remarquons que le silicium et le germanium avec de faibles largeurs de Bande Interdite et numéros atomiques sont loin d'être les meilleurs. Leur utilisation n'est possible que s'ils sont compensés au lithium et s'ils sont refroidis à la température de l'azote liquide. Vu la facilité de diffusion du lithium à température ambiante, ils doivent être constamment refroidis. Malgré ces inconvénients, ils constituent les meilleurs détecteurs quant à la résolution (0,2% pour le pic 662 keV du ^{137}Cs).

Dernièrement les progrès technologiques ont permis la réalisation de détecteurs Si et Ge de haute pureté sans compensation et ont donc résolu le problème du stockage.

Afin de combiner les avantages du fonctionnement à température ambiante et l'efficacité des scintillateurs avec la résolution du silicium et du germanium, d'autres semiconducteurs ont été étudiés.

La largeur de la Bande Interdite du sulfure de Cadmium CdS (2,42 eV) peut lui permettre un fonctionnement à température ambiante. Il a été cependant abandonné à cause de l'important piégeage et des effets de polarisation [3].

Actuellement deux matériaux, le tellure de cadmium CdTe et l'iodure mercurique HgI_2, sont étudiés. Bornand et Friant [4] ont réalisé une étude bibliographique avec 182 références de ces deux matériaux.

Le tellure de cadmium a été le premier des deux à être utilisé comme détecteur [5]. Son numéro atomique 48 et 52 et sa largeur de Bande Interdite 1,5 eV, lui permettent une efficacité de détection meilleure que le silicium et le germanium et un fonctionnement à température ambiante. Les détecteurs CdTe sont limités actuellement par des phénomènes de polarisation qui surviennent dans les cristaux de haute résistivité et par des inhomogénéités qui empêchent la réalisation de détecteurs de grand volume. Les résumés des rencontres de Strasbourg [6] et de Jérusalem [7] donnent une vue d'ensemble des propriétés du CdTe et de son application à la détection.

L'iodure mercurique semble être le matériau le plus prometteur. Sa large Bande Interdite, 2,14 eV à température ambiante, lui permet d'avoir un courant de fuite inférieur à 10^{-10} A. Le numéro atomique 80, 53 élevé lui permet un grand pouvoir d'arrêt (à 100 keV, 1 mm d'HgI_2 présente la même absorption que 10 mm de Ge). La figure A.1 présente une comparaison des coefficients d'atténuation linéaire du Si, Ge, CdTe, HgI_2 en fonction de l'énergie. Enfin, l'énergie de création d'une paire électron-trou trouvée expérimentalement, 4,2 eV [20, 21], plus faible que la valeur théorique (5,5 eV) lui donne un avantage supplémentaire.

Willig [10, 11] a été le premier en 1971 à parler de l'utilisation de HgI_2 comme détecteur nucléaire. Depuis, d'autres auteurs ont développé des études et ont, avec plus ou moins de succès, présenté des spectres de détection réalisés avec HgI_2 [8, 9, 12 à 33].

Les meilleurs résultats publiés donnent une largeur à mi-hauteur de 490 eV pour le ^{55}Fe (5,9 keV) [17], de 1,2 keV pour l'^{241}Am (59,6 keV) [30], de 4,5 keV pour le ^{137}Cs (662 keV) [30] et enfin de 21 keV pour le ^{60}Co (1173 keV) [23], Beinglass [32] a obtenu un spectre jusqu'à 1,33 MeV. Ces performances sont les meilleures mais en général les résultats sont beaucoup plus mauvais.

Les meilleures applications semblent être la spectrométrie de rayons X du fait du faible courant de fuite et les expériences médicales de scanning du fait de l'obtention rapide de cristaux de grande surface uniformes [23 à 26].

Tous les résultats, même les meilleurs, restent cependant limités eu égard aux propriétés intrinsèques du matériau HgI_2 (Eg, Z, E). Ils sont limités par l'important piégeage des porteurs.

Notre intervention se situe dans le cadre des efforts de compréhension des phénomènes de piégeage. Nous allons, dans une première partie, présenter la structure, les méthodes de croissance et les propriétés générales du matériau données par différents auteurs. Puis nous présenterons les méthodes expérimentales d'étude utilisées et les résultats expérimentaux concernant aussi bien les propriétés intrinsèques du matériau que les défauts qui s'y trouvent. Ces résultats nous amèneront à présenter un modèle de niveaux permis dans la Bande Interdite. Des phénomènes de polarisation seront mis en évidence dans tous les cristaux quelle que soit leur origine et un essai d'explication sera présenté.

BIBLIOGRAPHIE

[1] A. FRIANT et A. LANSIART, Détecteurs nucléaires. Techniques de 1'Ingénieur. E 4810-1 revu en 1979.

[2] J.W. MEYER, Semiconductor detectors (Bertolini and Coche, Wiley New York 1968) p. 86 et 445.

[3] R. FRERICHS, Phys. Rev. 72, 594 (1947).

[4] B. BORNAND et A. FRIANT, Bibliographie CEA-BIB-210 Suppl. n° 1 (1978) Service de Documentation CEN Saclay.

[5] W. AKUTAGAWA, K. ZANIO et J.W. MAYER, Nucl. Inst. Met. 55, 383 (1967).

[6] 2^{e} International Symposium on CdTe (Strasbourg). Rev. Phys. Appl. 12 (1977).

[7] International Workshop on CdTe and HgI_2 (Jérusalem). Nucl. Inst. Met. 150 (1978).

[8] H.L. MALM, IEEE Trans. Nucl. Sci. NS19, 263 (1972).

[9] H.L. MALM, T.W. RAUDORF, P.M. MARTINI et K.R. ZANIO, IEEE Trans. Nucl. Sci. NS29, 500 (1973).

[10] W.R. WILLIG, Nucl. Inst. Met. 96, 615 (1971).

[11] W.R. WILLIG et S. ROTH, Nucl. Inst. Met. 101, 23 (1972).

[12] S.P. SWIERKOWSKI, G.A. ARMANTROUT et R. WICHNER, Appl. Phys. Lett. 23, 281 (1973).

[13] S.P. SWIERKOWSKI, G.A. ARMANTROUT et R. WICHNER, IEEE Trans. Nucl. Sci. 21, n° 6, 395 (1974).

[14] G.M. MARTIN, P. BACH et P. GUETIN, Appl. Phys. Letters 25, 286 (1974).

[15] MOON KYU CHUNG et SONG WON CHO, IEEE Trans. Nucl. Sci. NS23, 112 (1976).

[16] M. SCHIEBER, Nucl. Inst. Met. 144, 469 (1977).

[17] J. DABROWSKI et G.C. HUTH, IEEE Trans. Nucl. Sci. NS25, 205 (1978).

[18] M. SCHIEBER, I. BEINGLASS, G. DISHON, A. HOLZER et G. YARON, IEEE Trans. Nucl. Sci. NS25, 644 (1978).

[19] M. SLAPA, G.C. HUTH, W. SEIBT, M. SCHIEBER et P.T. RANDTKE, IEEE Trans. Nucl. Sci. N223, 192 (1976).

[20] J. LLACER, M.M. WATT, M. SCHIEBER et R. CARLSTON, IEEE Trans. Nucl. Sci. NS21, 305 (1974).

[21] J.P. PONPON, R. STUCK, P. SIFFERT et C. SCHAWB, Nucl. Inst. Met. 119, 197 (1974).

[22] A. FRIANT, J. MELLET, C. SALIOU et T. MOHAMMED-BRAHIM, IEEE Trans. Nucl. Sci. NS27, 281 (1980).

[23] L. VAN DENBERG et R.C. WHITED, IEEE Trans. Nucl. Sci. NS25, 395 (1978).

[24] R.C. WHITED et L. VAN DENBERG, IEEE Trans. Nucl. Sci. NS24, 165 (1977).

[25] P.T. RANDTKE et C. ORTALE, IEEE Trans. Nucl. Sci. NS24, 129 (1977).

[26] M. SLAPA, P.A. TOVE et G. BOBERG, Nucl. Inst. Met. 150, 55 (1978).

[27] G.A. ARMANTROUT, S.P. SWIERKOWSKI, J.W. SHEROMAN et J.H. YEE, IEEE Trans. Nucl. Sci. NS24, 21 (1977).

[28] R. STUCK, J.C. MULLER, J.P. PONPON, C. SCHARAGER, C. SCHAWB et P. SIFFERT, J. Appl. Phys. 47, 1545 (1976).

[29] R.C. WHITED, M. SCHIEBER et P.T. RANDTKE, J. Appl. Phys. 47, 2230 (1976).

[30] M. SCHIEBER, I. BEINGLASS, G. DISHON, A. HOLZER et G. YARON, Nucl. Inst. Met. 150, 71 (1978).

[31] I. BEINGLASS et M. SCHIEBER, Nucl. Inst. Met. 167, 423 (1979).

[32] I. BEINGLASS, G. DISHON, A. HOLZER, S. OFER et M. SCHIEBER, Appl. Phys. Lett. 30, 611 (1977).

[33] W. SEIBT, M. SLAPA et G.C. HUTH, Nucl. Inst. Met. 135, 573 (1976).

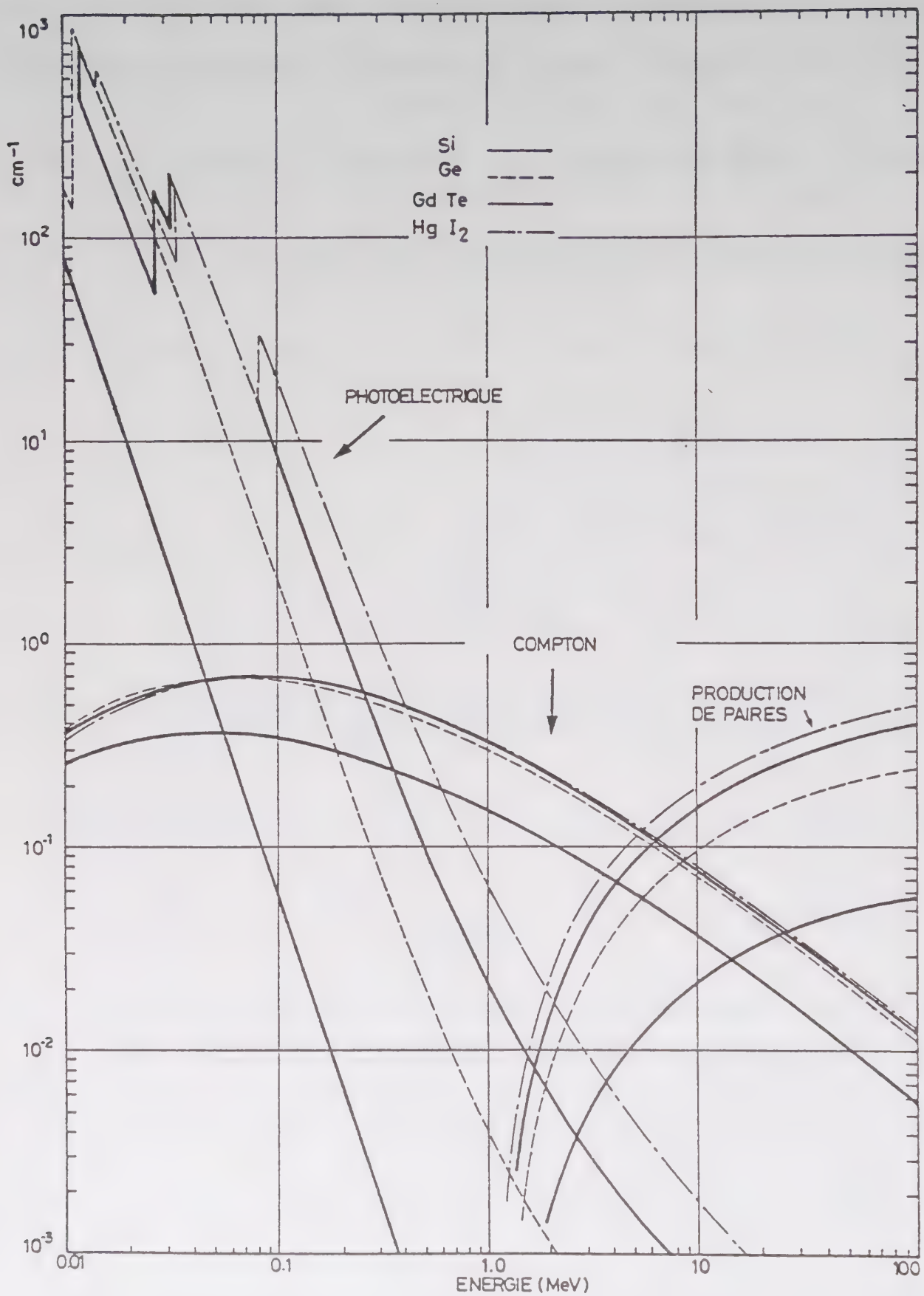
[34] P. SIFFERT, J. de Physique 39, C3-40 (1978).

FIGURE

A.1 : Coefficients linéaires d'absorption des photons en fonction de l'énergie pour différents semiconducteurs.

TABLEAU

A.1 : Propriétés de différents semiconducteurs.



A.1 : Coefficients linéaires d'absorption des photons en fonction de l'énergie pour différents semiconducteurs.

Semi conducteur	Largeur de la Bande Interdite (300 K) (eV)	Mobilité des électrons (300 K) $cm^2/V.sec$	Mobilité des trous (300 K) $cm^2/V.sec$	Durée de vie des électrons (s)	Durée de vie des trous (s)	Numéro Atomique	Energie de création de paire (eV)
Si	1,12	1500	600	3.10^{-3}	3.10^{-3}	14	3,61(300 K)
Ge	0,67	3900	1800	10^{-3}	10^{-3}	32	2,96 (90 K)
Diamant C	5,47	2000	1550	10^{-8}	10^{-8}	6	13,2 (300 K)
GaAs	1,43	8500	420	10^{-7}	10^{-7}	31-33	4,27
GaP	2,25	300	100	10^{-8}	10^{-8}	31-15	7,8
CdS	2;42	300	50	10^{-8}	10^{-8}	48-16	6,3
CdTe	1,5	~1000	~80	10^{-6}	10^{-6}	48-52	4,43(300 K)
InSb	0,17	78000	750	10^{-7}	10^{-7}	49-51	1,2
GaSb	0,67	4000	1400	10^{-8}	10^{-8}	31-51	
InAs	0,36	~33000	460			49-33	
InP	1,27	4600	150			49-15	
AlSb	1,52	200	550			13-51	
HgI_2	2,1	100	4	10^{-7}	10^{-8}	80-53	4,15(300 K)

Tableau A.1 [34]

Propriétés de différents semiconducteurs.

Chapitre B

PRESENTATION DU MATERIAU

B.1. STRUCTURE CRISTALLINE

L'iodure mercurique présente trois variétés cristallines :

- une phase haute température de couleur jaune, stable au-dessus de 127°C, qui cristallise dans le système orthorombique [1] :

- une phase, de couleur orange, qui cristallise dans le système orthorombique. Ses paramètres mesurés par Sieskind [2] sont :

$$a = 8,7 \text{ Å} \qquad b = 8,7 \text{ Å} \qquad c = 24 \text{ Å}$$

Les paramètres a et b sont très voisins et n'ont pu être distingués. Cette phase est instable à température ambiante : les cristaux se transforment spontanément en cristaux de la troisième variété que nous allons présenter ;

- une troisième phase, de couleur rouge qui cristallise dans le système quadratique (Fig. B.1). C'est la phase qui fait l'objet de cette étude. Elle est stable au-dessous de 127°C. Ses paramètres déterminés par Bijvoet [3] sont :

$$a = 4,38 \text{ Å} \qquad c = 12,43 \text{ Å}$$

Il y a deux atomes de mercure et quatre atomes d'iode par maille. Leurs positions sont données par :

$$\text{Hg} : 0, 0, 0 ; \frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}$$

$$\text{I} : 0, \frac{1}{2}, U ; \frac{1}{2}, 0, \overline{U} ; 0, \frac{1}{2}, U + \frac{1}{2} ; \frac{1}{2}, 0, \frac{1}{2} - U$$

avec $U = 0,14$.

Chaque atome de mercure est le centre d'un tétraèdre d'atomes d'iode. La distance entre deux atomes Hg-I est 2,78 Å. Ces tétraèdres se joignent par leurs sommets le long des directions [100] et [010] formant une couche dans les plans (001).

La liaison Hg-I a un caractère covalent prédominant. Nicolau [22] a calculé le degré d'ionicité de la liaison Hg-I en utilisant les relations de Pauling [4] et de Gutmann et Mayer [5]. Il a trouvé 8,6% et 50,9% d'ionicité respectivement.

Par contre la liaison I-I est de type Van der Waals comme le laisse supposer le même ordre de grandeur entre la distance I-I (4,122 Å) et le double du rayon ionique de l'iode (4,30 Å).

Nous avons donc à l'intérieur d'une couche, une liaison forte et entre les couches une liaison faible. Ceci donne la forme de structure à couche à l'HgI_2 et lui permet d'avoir des propriétés particulières comme la facilité de clivage suivant les plans (001) : on peut le cliver en détachant un adhésif collé sur la face parallèle aux plans (001).

B.2. METHODES DE CROISSANCE

Les méthodes de croissances expérimentées jusqu'à l'heure actuelle peuvent être séparées en deux grandes catégories :

- la croissance à partir de la phase vapeur
- la croissance en solution.

B.2.1. Croissance à partir de la phase vapeur

Cette méthode met à profit l'existence d'une tension de vapeur élevée (0,2 torr à 127°C [6]) pour condenser en un point froid les vapeurs d'HgI_2. Elle se heurte cependant au problème de la transformation de phase jaune-rouge à 127°C . Newkrik [7] a en effet observé des déformations lors de cette transformation. La croissance doit donc éviter cette transformation et se faire en dessous de 127°. La méthode présente deux variantes :

Profil de température statique [8 à 14] :

La croissance se fait dans un four (horizontal ou vertical) à deux zones de température (sublimation statique) ou à trois zones de température (sublimation dynamique où le cristal est dé-

placé dans un gradient de température, pendant sa croissance, à une vitesse égale à celle de l'évaporation). La figure B.2, tirée de [12], montre le principe des deux méthodes.

Oscillation de température :

Cette méthode, mise au point par Scholz [15] et utilisée depuis par Schieber [16], consiste en une inversion périodique du gradient de température entre la source et le cristal qui aboutit à des croissances et des évaporations successives. Elle présente deux variétés : oscillation de la température de la source ou de la température du cristal. La figure B.3, tirée de [16], montre le principe de la méthode dans le cas d'un four horizontal utilisant l'oscillation de la température de la source.

Cette méthode supprime les nucléations parasites. Elle donne cependant des cristaux présentant des stries successives de croissance. La croissance couche par couche ne se fait que sur la face (001) et la densité des dislocations est élevée. Dans toutes les variétés de cette méthode, le matériau de départ est purifié par plusieurs sublimations successives ; la concentration d'impuretés est donc très faible (~ 1 ppm).

B.2.2. Croissance en solution

Elle présente deux variétés :

- Utilisation de solvants dans lesquels HgI_2 est légèrement soluble avec descente de température ou évaporation du solvant [2, 8, 10, 17]. Les solvants couramment utilisés sont l'acétone, le méthanol et l'éthanol.

- Par l'intermédiaire de la formation d'un complexe :

. Iodomercurates (complexes formés avec l'ion I^-) [12, 18, 19]

Le système le plus étudié est l'iodure de potassium-Iodure mercurique dans l'acétone, le méthanol et l'éthanol. Vu le risque d'incorporation de l'ion métallique entre les couches, Nicolau [19] a utilisé l'iodure d'ammonium et l'iodure de guanidium. Cependant ces recherches ont été abandonnées car d'une part l'iodure de guanidium est difficile à préparer et à purifier et d'autre part les cations monovalents sont absorbés sur les faces en croissance et risquent donc d'être incorporés sur les défauts du réseau.

. Complexes formés à partir du dimethylsulfoxide (DMSO) [20 à 22]

Les cristaux obtenus par descente de température ou évaporation du solvant sont assez petits (quelques mm) et très imparfaits. Par contre ceux obtenus par l'intermédiaire de la formation de complexes sont assez gros (de l'ordre du cm) et beaucoup moins imparfaits. La figure B.4 montre un cristal (LETI) obtenu par Nicolau [22] par l'intermédiaire du DMSO.

La méthode de croissance en solution présente des avantages par rapport à la méthode de croissance à partir de la phase vapeur. En effet la température de croissance est proche de l'ambiante et la croissance se fait couche par couche. Les cristaux présentent donc une faible densité de dislocations (10 à 100 cm^{-2}). En plus la technique dite du "germe caché" imaginée par Nicolau (Fig. B.5) dans laquelle les cristaux n'héritent pas des dislocations du germe permet de diminuer notablement cette densité de dislocations.

La méthode présente cependant certains inconvénients liés à la faible vitesse de croissance (0,3 à 0,4 mm par jour [26]) et, du fait de la présence de solvants, au taux élevé d'impuretés. L'amélioration de la méthode, en particulier par une purification du bain a fait nettement décroître les taux d'impuretés jusqu'à égaler ceux des cristaux fabriqués à partir de la phase vapeur [23]. Le tableau B.1 montre les taux d'impuretés en ppm at. de deux échantillons LETI15 et LETI23 réalisés en solution à partir du DMSO par Nicolau respectivement avant et après purification du bain. Le contenu total d'impuretés du LETI23 (306 ppm at.) est légèrement inférieur à celui du cristal VII-g obtenu par oscillation de température à Jérusalem (350 ppm at.) Enfin l'incorporation de solvant ou d'agent complexant entre les couches peut constituer un handicap important.

B.3. CARACTERISTIQUES

L'iodure mercurique a très tôt intéressé les physiciens du solide pour ses propriétés photosensibles (telles que photoconductivité et absorption excitonique). Dès 1903, Luppo-Cramer a préparé une émulsion photographique avec l'iodure mercurique. En 1923, Athanasiu [24] a étudié sa réponse spectrale. Nix [25] a étudié la

perte et la restauration (par application d'un champ) de la photosensibilité de l'HgI_2.

Cependant la caractérisation du matériau n'a réellement commencé que dans les années 50 par une étude approfondie du bord d'absorption liée à la présence d'excitons.

B.3.1. Caractère excitonique

Cette étude a fait l'objet de nombreux travaux [26 à 38]. La luminescence à la température de l'azote liquide présente une bande étroite à 5360 Å et une série de bandes larges à 5650, 6250 et 7600 Å. La bande étroite a été attribuée à l'annihilation d'excitons [30]. Les mesures d'absorption, à la température de l'azote liquide, montrent deux raies à 5330 et 4932 Å [35]. Ces pics d'absorption liés aux excitons s'élargissent considéralement à température ambiante et se confondent avec le bord d'absorption tout en gardant leur caractère excitonique. Gross [33] a obtenu une corrélation entre les raies excitoniques et la sensibilité du matériau à la lumière (HgI_2 rouge : présence de raies excitoniques et très fort effet de la lumière, HgI_2 jaune : absence de raies excitoniques et très faible effet de la lumière).

B.3.2. Largeur de la Bande Interdite

La mesure de la largeur de la Bande Interdite de HgI_2 rouge a été faite dans trois études [17, 31, 39] en utilisant des techniques variées (absorption, réflectivité, photoconductivité, courant d'obscurité, électro-absorption).

Bube [17] a trouvé une largeur, à température ambiante, de 2,11 eV par absorption, 2,12 eV par réflectivité, 2,08 eV par photoconductivité et courant d'obscurité. Par réflectivité, il a déterminé des coefficients de température de -7×10^{4} eV/K entre 100 et 200 K et de -14×10^{-4} eV/K entre 330 et 400 K.

Sieskind [31] a donné une largeur de 2,22 eV à 273 K obtenue par absorption.

Enfin Chester et Coleman [39] ont indiqué un gap indirect de 2,14 eV à 300 K et de 2,32 eV à 77 K par électro-absorption.

B.3.3. Constante diélectrique

Swierkowski [11] a mesuré la constante diélectrique et a obtenu parallèlement à l'axe c, une valeur de 8,8.

B.3.4. Mobilités des porteurs de charge

La très forte résistivité du matériau ne rend pas possible la détermination des mobilités par les méthodes classiques telles que l'effet Hall. Ainsi toutes les mesures de mobilités ont été menées par des méthodes faisant appel à la mesure du temps de transit à travers l'échantillon de porteurs créés par une source pulsée ($\bar{e}$, α, X) à la surface. La connaissance de l'épaisseur traversée et de ce temps permet de déterminer la vitesse de déplacement v_d. La courbe v_d en fonction du champ appliqué E est une droite, si E n'est pas trop élevé, dont la pente donne la mobilité.

Le tableau suivant résume les valeurs, à la température de 300 K, de mobilités parallèles à l'axe c, données par plusieurs auteurs :

Auteurs	Malm (10)	Llacer (13)	Minder .... Siffert (40)	Ponpon (41)	Martin (42)	Minder (43)	Gospodinov (45)	Watt (44)
Source utilisée	α	α	$\bar{e}$		$\bar{e}$		α	photons
Mobilité d'électrons $\mu_{e//}$ $cm^2/V.sec$	70	120	100	100	55 - 75	100	125	100
Mobilité de trous $\mu_{h//}$ $cm^2/V.sec$	4	3	4	3-4	15	4	6	3,5

Les valeurs les plus communément admises et que nous adopterons durant notre étude sont :

$$\mu_{e//} = 100 \text{ cm}^2/\text{V.sec} \quad \text{et} \quad \mu_{h//} = 4 \text{ cm}^2/\text{V.sec} \quad \text{à} \quad T = 300 \text{ K}$$

Minder [21 et 24] a donné les variations de ces mobilités en fonction de la température. Ces variations sont montrées sur les figures B.6 et B.7 pour les électrons et les trous respectivement.

Leurs équations sont :

$$\mu_{e//}(T) \propto T^{-0,9}$$

$$\mu_{h//}(T) \propto T^{-1,7} \quad \text{entre} \quad 100 \text{ et } 240 \text{ K}$$

$$\mu_{h//}(T) \propto T^{-3,7} \quad \text{entre} \quad 240 \text{ et } 350 \text{ K}$$

Enfin seul Minder [24] a mesuré la mobilité des électrons perpendiculairement à l'axe c. Il a trouvé :

$$\mu_{e_\perp} = 65 \text{ cm}^2/\text{V.sec} \quad \text{à} \quad 300 \text{ K}$$

Cette mobilité varie comme :

$$\mu_{e_\perp}(T) \propto T^{-0,8}$$

Nous remarquons la très faible anisotropie de cette mobilité.

BIBLIOGRAPHIE

[1] G.A. JEFFREY et M. VLASSE, Inorg. Chem. 6, 396 (1967).

[2] M. SIESKIND, Thèse, Revue d'Optique 39, 239 (1960).

[3] J.M. BIJVOET, A. CLAASSEN et A. KARSEN, Proc. Sect. Sc. 29, 529 (1926).

[4] L. PAULING, The Nature of the chemical Bond (Cornell. Univ. Press. ITHACA 1960).

[5] V. GUTMANN et V. MAYER, Structure and Bonding, Vol. 10 (Springer Berlin 1972) pp. 127-151.

[6] P. PASCAL, Nouveau traité de Chimie minérale V, p. 690 (Masson, Paris).

[7] J.B. NEWKRIK, Acta. Met. 4, 316 (1956).

[8] W.R. WILLIG, Nucl. Inst. Met. 96, 615 (1971).

[9] J. SAURA et J.L. REGOLINI, J. Cryst. Growth 15, 397 (1972).

[10] H.L. MALM, IEEE Trans. Nucl. Sci. NS19, 263 (1972).

[11] S.P. SWIERKOWSKI, G.A. ARMANTROUT et R. WICHNER, IEEE Trans. Nucl. Sci. NS21, 302 (1974).

[12] M. SCHIEBER, R.G. CARLSTON, H.A. LAMONDS, P.R. RANDTKE, F.W. SCHNEPPLE et J. LLACER, J. Cryst. Growth 24/25, 205 (1974).

[13] J. LLACER, M.K. WATT, M. SCHIEBER, R. CALSTON et W. SCHNEPPLE, IEEE Trans. Nucl. Sci. NS21, 305 (1974).

[14] J.P. PONPON, R. STUCK, P. SIFFERT, B. MEYER et C. SCHAWB, IEEE Trans. Nucl. Sci. NS22, 182 (1975).

[15] H. SCHOLZ, Acta Electronica 17, 69 (1974).

[16] M. SCHIEBER, W.F. SCHNEPPLE et L. VAN DEN BERG, J. Cryst. Growth 33, 125 (1976).

[17] R.H. BUBE, Phys. Rev. 106, 703 (1957).

[18] C.C. COLEMAN, J. Cryst. Growth 6, 293 (1970).

[19] I.F. NICOLAU, J. Cryst. Growth 48, 51 (1980).

[20] R.C. CARLSTON, M.M. SCHIEBER et W.F. SCHNEPPLE, Mat. Res. Bull. 11, 959 (1976).

[21] J.P. JOLY, Thèse, Université Grenoble (1978).

[22] I.F. NICOLAU et J.P. JOLY, J. Cryst. Growth 48, 61 (1980).

[23] I.F. NICOLAU, Rapport Interne CEA.

[24] G. ATHANASIU, C.R. Acad. Sci. 176, 1389 (1923).

[25] F.C. NIX, Phys. Rev. 47, 71 (1935).

[26] S. NIKITINE et M. SIESKIND, C.R. Acad. Sci. 240, 1324 (1955).

[27] E.F. GROSS et A.A. KAPLYANSKII, Zh. Tekh. Fiz. 25, 2061 (1965).

[28] E.F. GROSS, A.A. KAPLYANSKII et B. NOVIKOV,
Sov. Phys.- Dokl. 1, 582 (1956)
Sov. Phys.- Tech. Phys. 1, 674 (1956).

[29] M. SIESKIND et S. NIKITINE, C.R. Acad. Sci. 245, 659 (1957).

[30] M. SIESKIND, C.R. Acad. Sci. 245, 1006 (1957).

[31] M. SIEKIND, Rev. Opt. Theor. Inst. 39, 239 (1960).

[32] E.F. GROSS et B.V. NOVIKOV, J. Phys. Chem. Solids 22, 87 (1961).

[33] E.F. GROSS, Sov. Phys. Uspekhi 5, 195 (1962).

[34] S. NIKITINE, Progr. Semicond. 6, 269 (1962).

[35] E.F. GROSS et R.I. SHEKHAMET'EV, Sov. Phys. Solid. State 3, 2297 (1962).

[36] A. CORET, Ann. Phys. 1, 673 (1966).

[37] R. KLEIM, F. RAGA et S. NIKITINE, Proc. Int. Conf. Luminescence Budapest (1966) 1497.

[38] B.V. NOVIKOV et M.M. PIMONENKO, Sov. Phys. Semicond. 4, 1785 (1971).

[39] M. CHESTER et C.C. COLEMAN, J. Phys. Chem. Solids 32, 223 (1971).

[40] R. MINDER, G. MAJNI, C. CANALI, G. OTTAVIANI, R. STUCK, J.P. PONPON, C. SCHAWB et P. SIFFERT, J. Appl. Phys. 45, 5074 (1974).

[41] J.P. PONPON, R. STUCK, P. SIFFERT et C. SCHWAB, Nucl. Inst. Meth. 119, 197 (1974).

[42] G.M. MARTIN, P. BACH et P. GUETIN, Appl. Phys. Let. 25, 286 (1974).

[43] R. MINDER, G. OTTAVIANI et C. CANALI, J. Phys. Chem. Solids 37, 417 (1976).

[44] M. GOSPODINOV et A. MITEVA, C.R. Acad. Sci. Bulgarie (1980).

FIGURES

B.1 : Schéma de la structure de la maille de la variété rouge de HgI_2.

B.2 : Principe des méthodes de croissance en phase vapeur : par sublimation statique (a) et dynamique (b) (Réf. [12]).

B.3 : Principe de la méthode d'oscillation de température (ici de la source) avec un four horizontal (Réf. [16]).

B.4 : Cristal LETI.

B.5 : Technique du "Germe caché" :

----- Sections du cristal à des étapes successives de croissance

—·—·— Démarcations entre les secteurs de croissance

..... Lignes de propagation des dislocations.

B.6 : Mobilité des électrons parallèlement à l'axe c.

B.7 : Mobilité des trous parallèlement à l'axe c.

TABLEAU

B.1 : Impuretés dans les cristaux LETI.

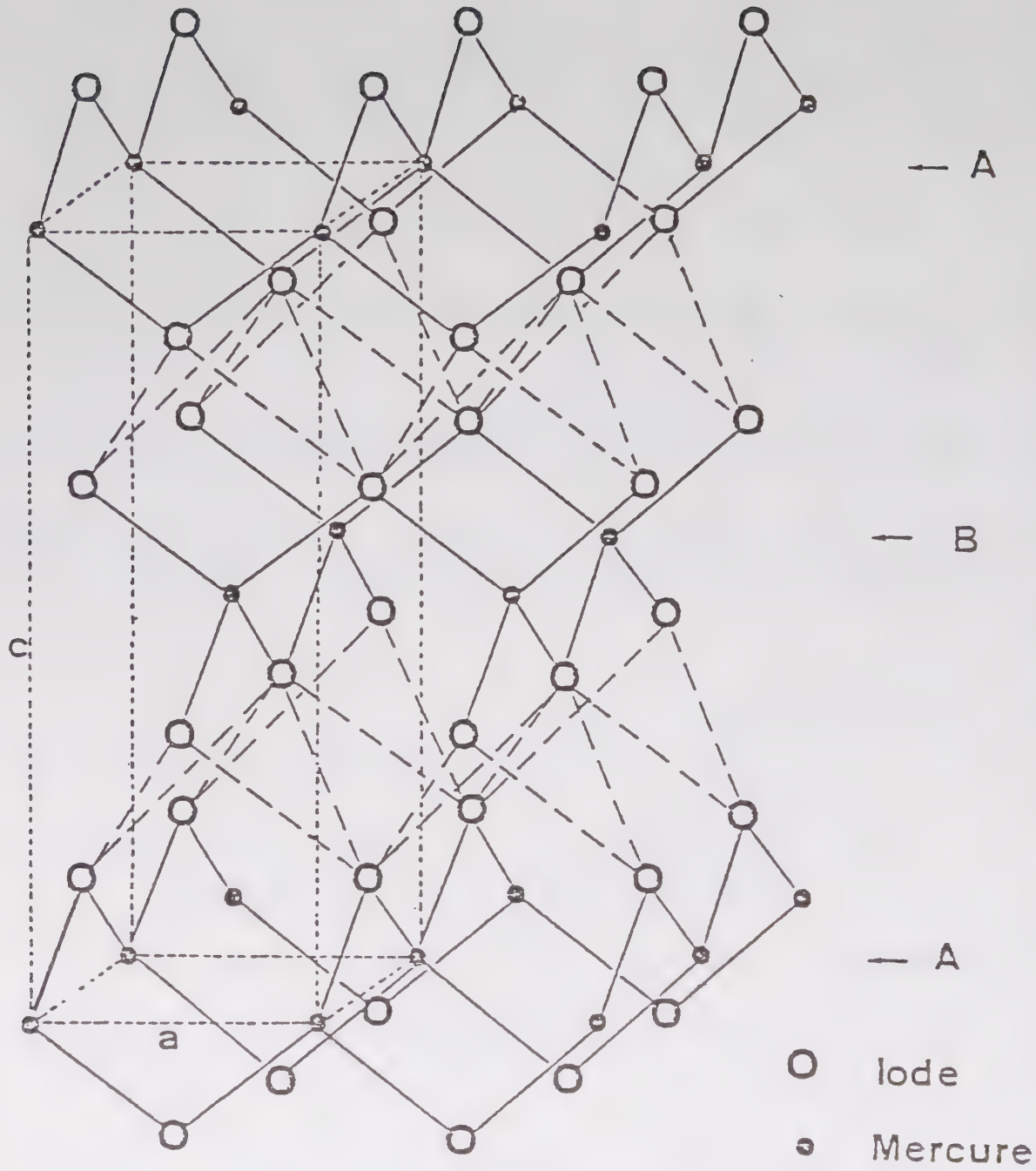


Figure B.1

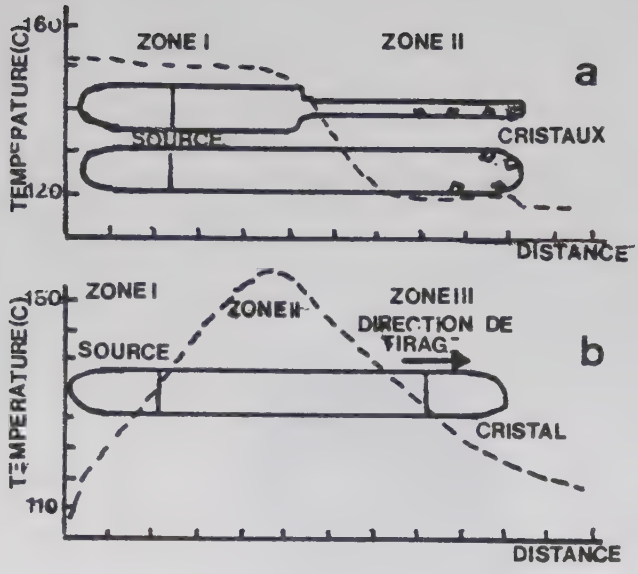


Figure B.2

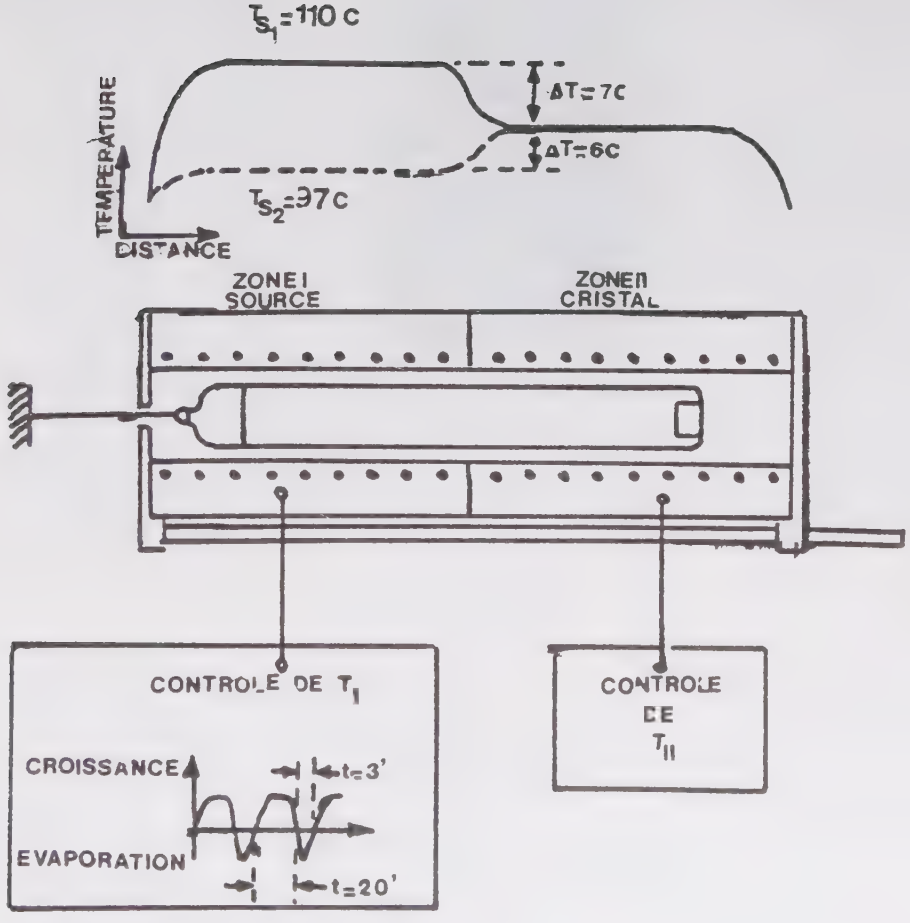


Figure B.3

Figure B.4

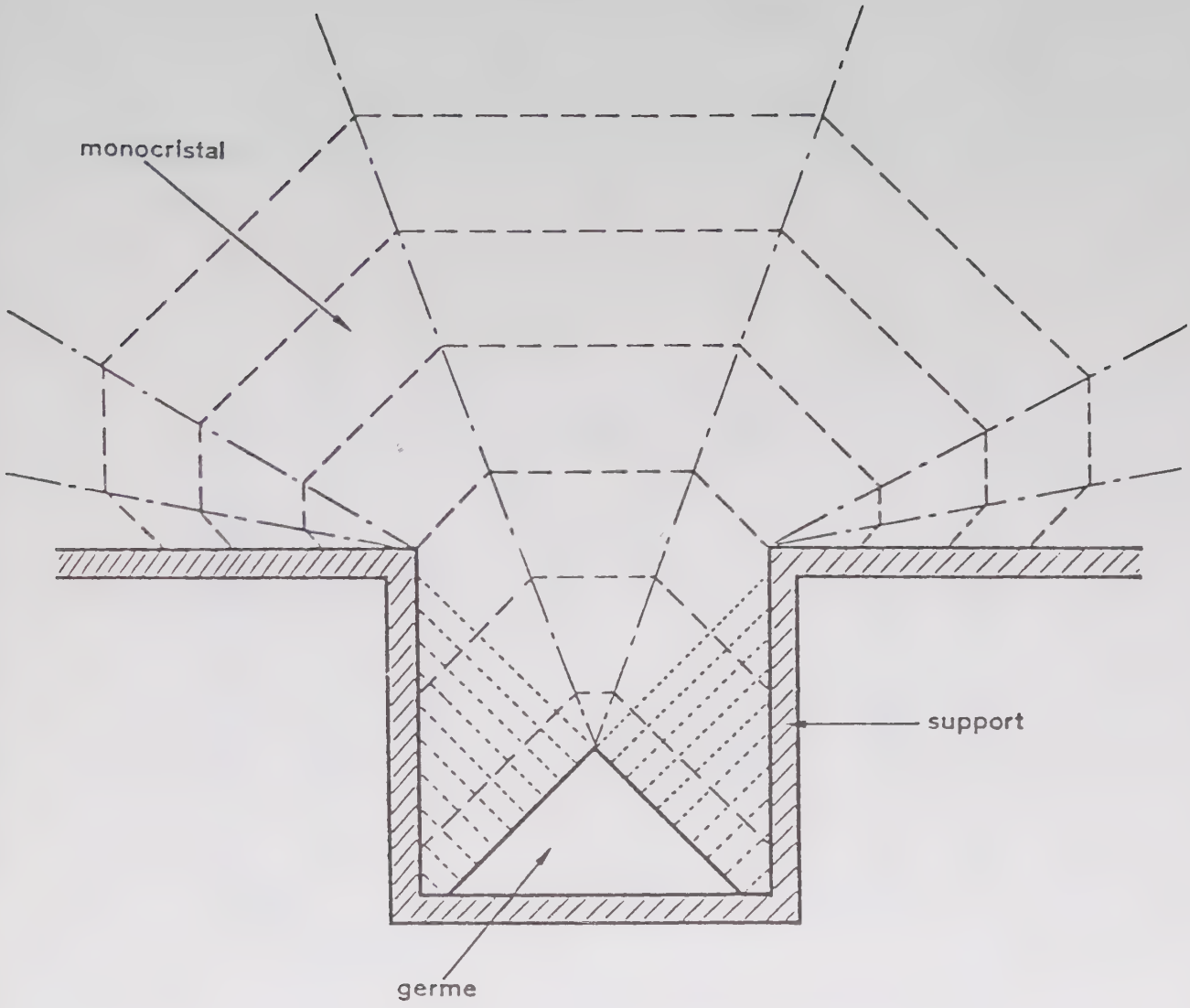


Figure B.5

B.5 : Technique du "Germe caché" :

----- Sections du cristal à des étapes successives de croissance

—·—·— Démarcations entre les secteurs de croissance

..... Lignes de propagation des dislocations.

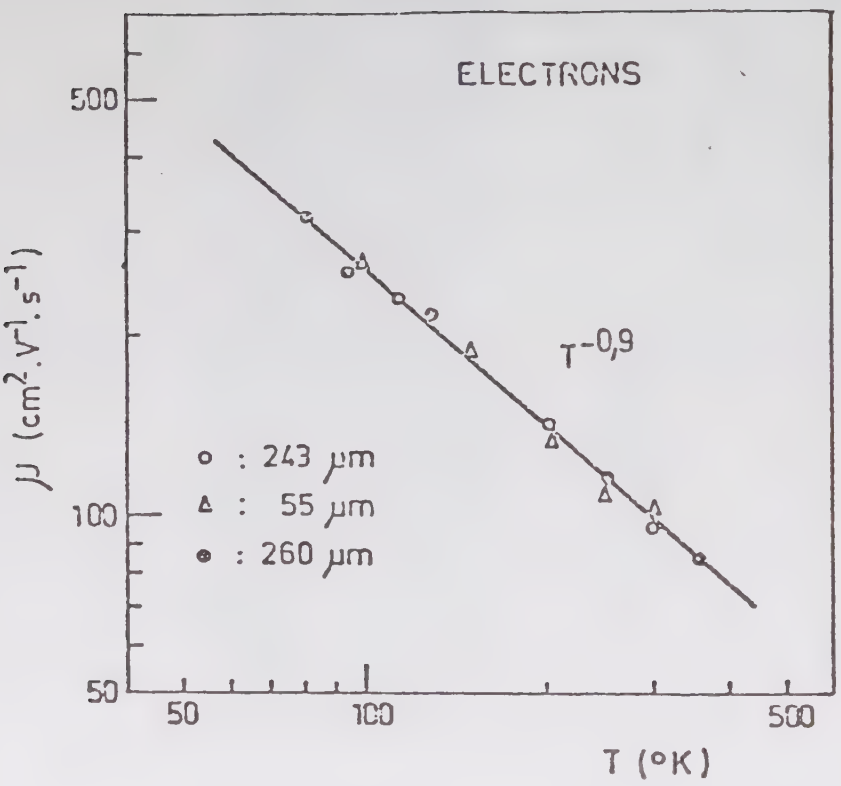

ELECTRONS
500
100
50
50
100
500
μ (cm².V⁻¹.s⁻¹)
T (°K)
T^-0,9
o : 243 μm
Δ : 55 μm
• : 260 μm

Figure B.6

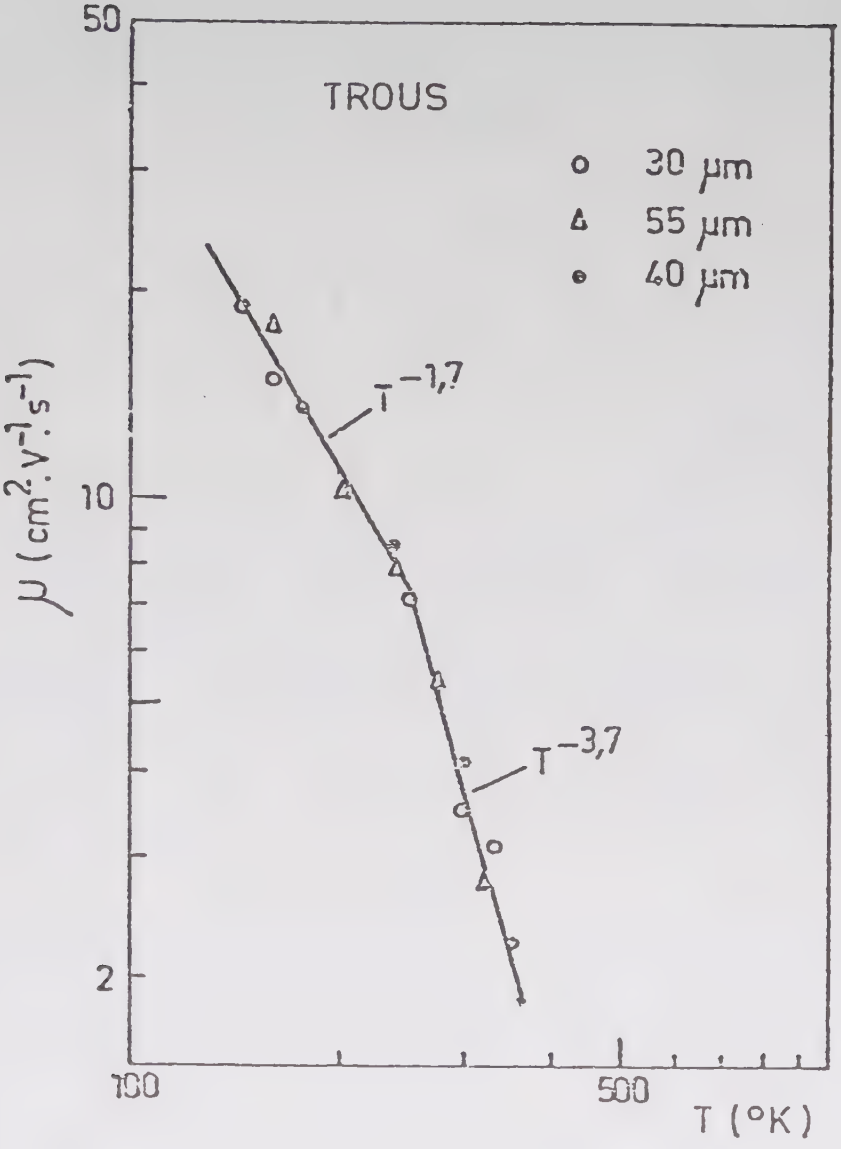


Fig. B.7

	LETI15	LETI23
Na	10	4,5
Mg	25	5
Al	10	7
K	100	7
Ca	100	5
Ti	7	3
Cr	330	70
Fe	220	140
Ni	30	25
Cu	110	6
Zn	10	4
Zr	3,5	-
B	25	6
Si	200	20
P	5	2
S	2	-
Cl	20	2

Tableau B.1

Chapitre C

PREPARATION DES ECHANTILLONS

Nous avons travaillé sur des cristaux provenant en grande majorité du LETI (CEN Grenoble) où ils ont été fabriqués par Nicolau par la méthode en solution utilisant le DMSO, décrite au paragraphe B.2.2.. Aux fins de comparaison et de généralisation de l'étude au matériau HgI_2 indépendamment de la méthode et du laboratoire de croissance, nous avons utilisé des cristaux provenant du Laboratoire EGG (Santa Barbara, USA) et du Laboratoire de Spectroscopie et d'Optique du Corps Solide de l'Université de Strasbourg, fabriqués en phase vapeur par la méthode d'oscillation de température décrite au paragraphe B.2.1..

C.1. FORME DES CRISTAUX

Les cristaux LETI possèdent en général une surface de clivage (perpendiculaire à l'axe c) assez large (typiquement 2 cm^2). Ils sont transparents et paraissent uniformes à vue d'oeil (voir photo de la figure B.4.).

Les cristaux EGG et Strasbourg sont plus petits. Seule leur partie centrale semble exempte de défauts visibles.

C.2. SCIAGE DES CRISTAUX

Les cristaux bruts ayant un volume important, surtout ceux du LETI, nous avons été amenés à les scier. Nous avons utilisé pour celà une scie à fil mouillé par un solvant de HgI_2 (DMSO, tributylphosphate, ethanol, méthanol ou solution de iodure de potassium). La figure C.1 montre la photo (a) de la scie. Les faces de sciage obte-

nues présentent des inhomogénéités (paliers) dues aux vibrations du fil (Photo (b), figure C.1). Aussi ces surfaces sont polies par la suite.

C.3. POLISSAGE

Le polissage est nécessaire pour les surfaces sciées ou lorsqu'on veut amincir des échantillons. Les principaux problèmes rencontrés dans le polissage de HgI_2 sont :

- la fragilité des cristaux et leur manque de dureté ;
- la réactivité du mercure avec les métaux ;
- les risques de pollution présentés par le mercure.

Nous avons utilisé une polisseuse mécanochimique à vibrations. Elle comporte un bol vibrant à fond plat sur lequel est collé un feutre spécial et contenant une émulsion d'alumine très fine (1 µm) dans un mélange alcool-glycol. Le cristal est simplement appuyé sur le feutre à l'aide d'un léger poids en téflon. Pour des conditions bien déterminées de fréquence et d'amplitude des vibrations ainsi que de pression d'application, l'échantillon "flotte" dans l'émulsion en décrivant un mouvement circulaire et subit un polissage mécanochimique : abrasion par l'alumine et dissolution par l'alcool. Le rôle du glycol est d'éviter l'évaporation trop rapide de l'alcool.

C.4. CLIVAGE

Nous avons déjà signalé la facilité de clivage de HgI_2 suivant les plans (001), due à sa structure lamellaire. Ce clivage est fait à l'aide d'une lame mince pour obtenir des épaisseurs supérieures à 500 µm. L'épaisseur finale désirée est alors obtenue soit par des clivages successifs à l'aide d'un adhésif collé sur la surface soit par un etching de la surface.

C.5. ETCHING

Il se fait dans une solution de iodure de potassium à 5% et est suivi d'un rinçage à l'eau distillée.

C.6. DEPOT DES ELECTRODES

La réalisation des contacts sur HgI_2 pose un problème du fait de ses propriétés particulières :

- impossibilité de chauffer le matériau du fait du changement de phase à 127°C ;

- impossibilité d'utiliser les méthodes traditionnelles d'évaporation sous vide du fait de la haute pression de vapeur du matériau ;

- réactivité du mercure avec la plupart des métaux.

Aussi les contacts sont réalisés en général par dépôt soit d'une laque conductrice au carbone (ECCOCOAT 256 de Emerson et Cuming) soit de l'aquadag soit plus rarement d'une laque au platine. Ces laques présentent cependant certains inconvénients comme la non-reproductibilité des surfaces et de l'épaisseur des contacts et la non-adaptation aux mesures utilisant un éclairement comme la photoconductivité et le courant thermiquement stimulé.

Nous avons alors réalisé des contacts en palladium (métal ne réagissant pas avec le mercure) en utilisant une méthode de dépôt qui ne chauffe pas le matériau. Le dépôt est fait dans un usineur ionique de PHYSIMECA. Un faisceau ionique, provenant du plasma créé dans l'argon par une décharge, bombarde une cible de palladium faisant un angle de 45° avec le faisceau (Fig. C.2). Des atomes de palladium sont alors extraits de la cible et prennent une direction privilégiée perpendiculaire au faisceau ionique incident. Le substrat, HgI_2, est disposé perpendiculairement à cette direction. Une grande partie des atomes extraits de la cible se dépose sur l'échantillon HgI_2 muni d'un cache. La cible est refroidie par une circulation d'eau et ainsi l'échantillon n'est en vue directe d'aucune source de chaleur.

Cette méthode présente des avantages certains :

- très faible échauffement de l'échantillon ;
- contrôle de la surface et de l'épaisseur des contacts ;
- contacts reproductibles ;
- possibilité de réalisation de contacts très minces, semi-transparents (qqs Å).

Tous ces contacts sont injectants. La figure C.3 montre une courbe I.V courant-tension appliquée d'un échantillon muni de contacts en carbone. La courbe est linéaire à partir de 5 volts. Elle nous permet d'ailleurs de déduire la résistivité de l'échantillon $0{,}8.10^{13}$ Ωcm, ce qui est bien dans l'ordre de grandeur attendu.

FIGURES

C.1 : (a) Sciage chimique
(b) Surface d'un échantillon scié.

C.2 : Schéma du dépôt ionique.

C.3 : Courbe courant-tension pour un contact carbone.

Figure C.1 (a)

Figure C.1 (b)

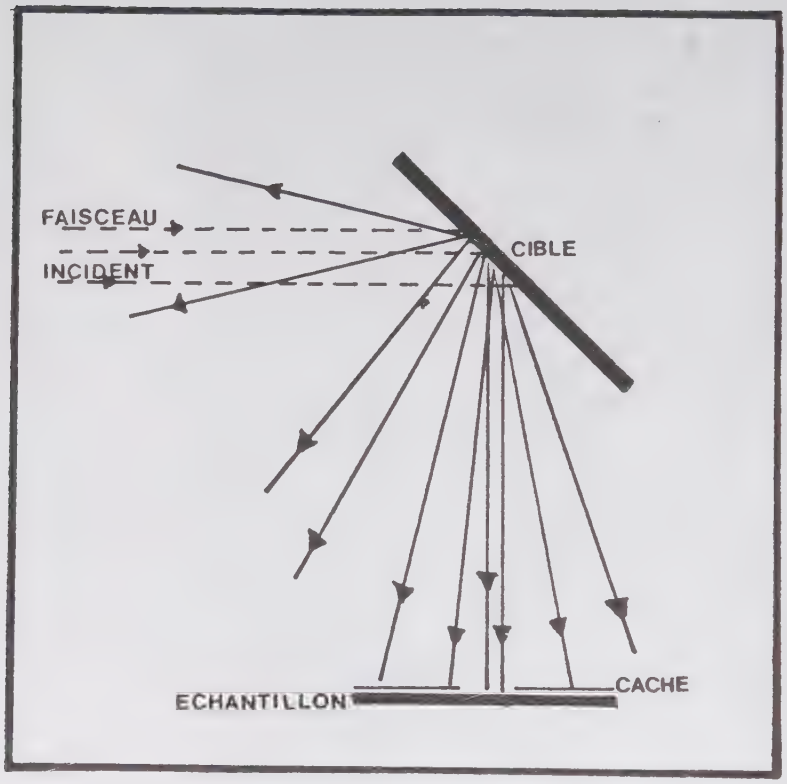


Figure C.2

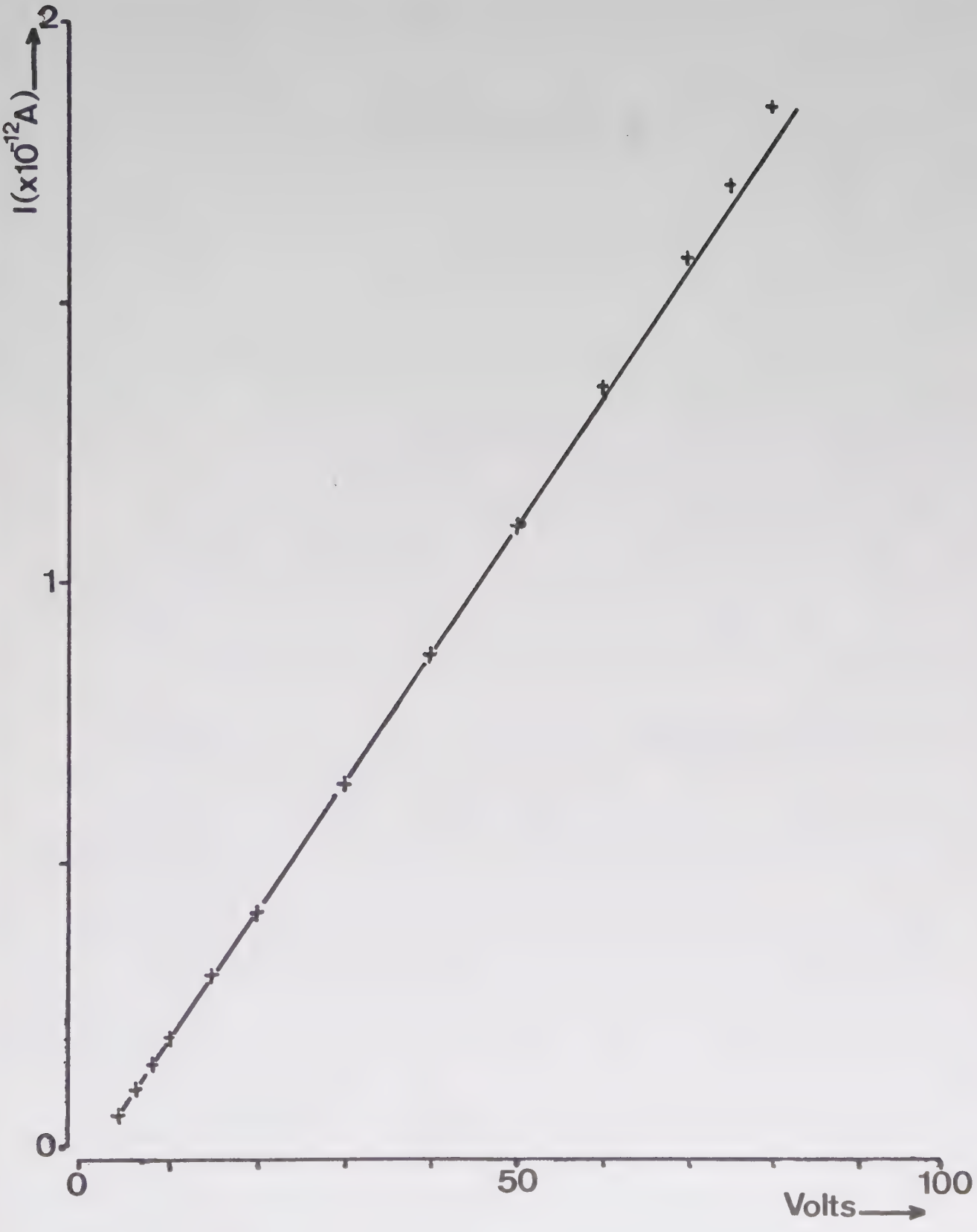


Figure C.3

Chapitre D

METHODES EXPERIMENTALES

Le choix des méthodes expérimentales de caractérisation électrique de l'iodure mercurique doit tenir compte de ses propriétés : comme la très forte résistivité (~ 10^{13} Ωcm) et la forte sensibilité à la lumière qui en fait un très bon photoconducteur.

La forte résistivité interdit l'utilisation des méthodes de caractérisation habituelles des niveaux permis dans la Bande Interdite telles que les méthodes capacitives. Par contre nous avons vu que nous pouvons réaliser des contacts injectants.

En tenant compte de ceci, nous utiliserons donc principalement :

- les mesures de transmission optique afin de déterminer la largeur de la Bande Interdite ;
- les mesures de photoconductivité comprenant l'étude des quenching thermique et optique et de la durée de vie des porteurs ;
- les mesures de courant thermiquement stimulé ;
- et enfin l'étude des spectres de détection de rayonnements X et γ puisque tel est l'objet de ce travail.

D.1. TRANSMISSION OPTIQUE.

Nous mesurons la transmission de HgI_2 dans le domaine 0,3-2,2 µm à l'aide d'un spectrophotomètre Cary 14 du laboratoire de recherches avancées du Département d'Electronique du CEN Saclay et d'un spectrophotomètre Beckman du Centre des Sciences et de la Technologie Nucléaires (CSTN) d'Alger. Ces deux spectrophotomètres n'étant malheureusement pas équipés d'un système de variation de température, nous ne ferons que des mesures à température ambiante.

D.2. PHOTOCONDUCTIVITE.

Comme nous l'avons signalé dans la présentation du matériau (B.3), HgI_2 s'est révélé très tôt pour ses qualités photoconductrices. Nous utiliserons donc cette propriété intéressante pour le caractériser.

L'étude de la photoconductivité comporte plusieurs aspects que nous allons traiter. En effet la réponse électrique d'un semiconducteur photoconducteur à une excitation lumineuse dépend bien sûr de la longueur d'onde et de l'intensité de cette excitation. ELle peut dépendre aussi de la température du photoconducteur. Enfin l'effet de deux excitations simultanées de longueurs d'ondes différentes peut aussi être étudié.

D.2.1. Photoconductivité en fonction de la longueur d'onde d'excitation.

Pour un semiconducteur parfait, c'est-à-dire sans niveaux d'énergie permis dans la Bande Interdite, l'excitation par une lumière d'énergie inférieure à la largeur de la Bande Interdite Eg ne provoque aucune variation du courant circulant dans l'échantillon. Par contre dès que l'énergie d'excitation dépasse Eg, des électrons sont excités de la Bande de Valence vers la Bande de Conduction. Il y a création de paires électron-trou qui vont participer au courant. Ceci nous donne un moyen de mesurer Eg.

La courbe du photocourant en fonction de l'énergie E devrait présenter un palier pour $E > Eg$. Il n'en est pas ainsi. La courbe présente un pic de photocourant de caractère excitonique à une énergie inférieure de quelques meV à Eg, suivi d'une diminution due à la recombinaison plus grande en surface où les paires électron-trou sont créées par l'excitation d'énergie $E > Eg$ [1]. Nous utiliserons la bonne résolution du pic excitonique pour déterminer la largeur de la Bande Interdite.

Si un niveau d'énergie E_t permis occupé par des électrons existe dans la Bande Interdite, l'excitation par une lumière d'énergie égale à $E_c - E_t$ où E_c est le niveau le plus bas de la Bande de Conduction, libère des électrons qui vont participer au courant. La courbe photocourant-énergie d'excitation présente

alors un pic à $E = E_c - E_t$. La présence de tels pics nous renseignera alors sur l'existence de niveaux d'énergie permis dans la Bande Interdite.

Le dispositif expérimental comporte une alimentation continue en série avec un picoampéremètre (multimètre Keithley 616) et un cryostat porte-échantillons. La mesure photocourant-énergie d'excitation est faite à plusieurs températures. Pendant la mesure, la température est maintenue constante à l'aide d'un régulateur (BT302 Air Liquide). Un monochromateur (Jobin Yvon H25) à défilement de longueur d'onde est utilisée pour l'excitation lumineuse.

Les échantillons sont munis de contacts palladium semi-transparents disposés en sandwich ou de contacts carbone ou palladium en forme de barettes parallèles déposés sur une même surface.

D.2.2. Quenching thermique de la photoconductivité.

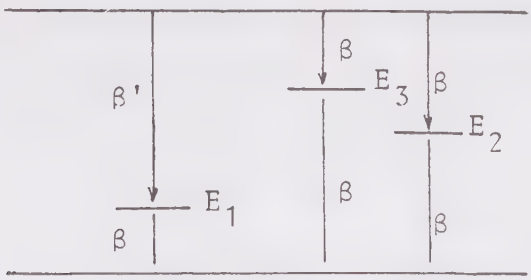
Si l'on conserve constant le nombre de paires électron-trou créées par une lumière et l'on fait varier la température de l'échantillon, le photocourant devrait rester constant si le semiconducteur est parfait.

Prenons cependant le cas où un niveau d'énergie permis E_t existe dans la Bande Interdite. L'échantillon éclairé par une lumière interbande (créant des paires électron-trou), le niveau E_t est rempli à basse température. Si nous réchauffons l'échantillon, le niveau E_t libère ses porteurs à une certaine température et nous observons une augmentation du photocourant. Dans certains cas seulement, on observe une diminution du photocourant. Ce phénomène a été observé au début des années 1950 dans le sulfure de cadmium (CdS). Rose [2, 3] l'a expliqué en proposant un modèle conceptuel basé sur l'existence de deux types de niveaux permis dans la Bande Interdite : un niveau de classe I ayant des sections de capture d'électrons et de trous égales et un niveau de classe II ayant une section de capture de trous très supérieure à celle des électrons. A basse température le niveau de classe II est plein de trous puisque d'une part la probabilité de libération des trous est faible à basse température et d'autre part il ne peut capturer des électrons. Quand la température augmente, ce niveau de classe II libère les trous piégés. La capture des trous par le niveau de classe I

augmente elle aussi. Le nombre d'électrons libres de la Bande de Conduction et leur durée de vie diminuent. Nous observons alors une diminution du photocourant, si nous supposons qu'il est dû principalement aux électrons.

Nous observons le même phénomène si au lieu d'augmenter la température, nous diminuons l'intensité lumineuse à température constante. En effet la diminution du nombre de photons amène une diminution simultanée des nombres d'électrons et de trous. L'équilibre entre la capture et la libération de trous par le niveau de classe II, obtenu à plus grande intensité lumineuse, va être rompu au bénéfice de la libération. Ces trous libérés vont être capturés par le niveau de classe I et ainsi la capture d'électrons va augmenter et leur durée de vie diminuer. Le nombre d'électrons libres dans la Bande de Conduction diminue ainsi plus vite que dans le cas où cette diminution serait due uniquement à la diminution du nombre de paires créées. La diminution du photocourant, dû principalement aux électrons, en fonction de l'intensité lumineuse est donc plus rapide que linéaire.

En 1957, Bube [4] a quantifié ce modèle en prenant un schéma à trois niveaux : E_1 et E_2 pleins d'électrons et E_3 vide à l'obscurité. Les sections de capture d'électrons et de trous par E_2 et E_3 et la section de capture de trous par E_1 sont égales entre elles et très supérieures à la section de capture d'électrons par E_1. Il a vérifié son calcul sur CdS et CdS_e.



Il obtenu les équations suivantes :

$$Ln(n) = Ln(N_v \cdot \frac{\beta}{\beta'}) - \frac{E_1}{kT} \qquad (D.2.1)$$

donnant la concentration d'électrons libres à la température où le photocourant commence à diminuer quand on chauffe l'échantillon.

N_v est la concentration d'états dans la Bande de Valence et β et β' les produits des sections de capture par la vitesse thermique.

$$Ln(n) = Ln\left(N_v \cdot \frac{N_2 + N_3}{N_1}\right) - \frac{E_1}{kT} \qquad (D.2.2)$$

donnant la concentration d'électrons libres à la température où la diminution du photocourant se termine quand on chauffe l'échantillon. N_1, N_2 et N_3 sont les concentrations totales des niveaux E_1, E_2 et E_3 respectivement.

Ces deux équations nous donnent un moyen pour déterminer le niveau d'énergie E_1, le rapport β/β' de ses sections de capture et le rapport des concentrations des niveaux de classe I sur celle du niveau de classe II, E_1. Si nous mesurons le photocourant dû principalement aux électrons en fonction de la température pour plusieurs intensités d'éclairement, les pentes des droites Ln(n) en fonction de 1/T données par les équations (D.2.1) et (D.2.2) donnent le niveau E_1 et leurs ordonnées à l'origine donnent respectivement β/β' et $(N_2 + N_3)/N_1$.

L'iodure mercurique est un photoconducteur où un tel modèle pourrait s'appliquer. En effet nous avons déjà vu que la mobilité des trous est supérieure à celle des trous. D'autre part le produit mobilité-durée de vie ($\mu_e.\tau_e$) pour les électrons est supérieur à celui des trous ($\mu_h.\tau_h$). Nous avons déterminé ces produits à partir de spectres de détection nucléaire. La figure D.1 montre deux spectres des raies K de l'argent obtenus en irradiant l'électrode négative ou l'électrode positive. Nous voyons que la collection des charges est plus complète du côté (-) que du côté (+), ce qui indique que $\mu_e.\tau_e > \mu_h.\tau_h$.

Nous pouvons admettre alors que le photocourant est dû principalement aux électrons. Les mesures du photocourant en fonction de la température pourraient nous donner alors des renseignements sur les niveaux d'énergie permis dans la Bande Interdite de HgI_2.

Le dispositif expérimental est celui décrit dans le paragraphe D.2.1. où le régulateur de température BT302 est utilisé maintenant en rampe de température.

Les échantillons sont munis de contacts carbone ou palladium en forme de barettes parallèles déposés sur une même surface.

D.2.3. Quenching optique de photoconductivité.

Nous soumettons l'échantillon à une excitation lumineuse interbande constante créant des paires électron-trou. Puis nous ajoutons une deuxième excitation lumineuse d'énergie variable inférieure à la largeur de la Bande Interdite.

Si l'échantillon est exempt de niveaux permis dans la Bande Interdite, cette excitation secondaire ne fera pas varier le photocourant dû à l'excitation primaire.

Prenons par contre le cas où des niveaux permis existent dans la Bande Interdite. Si l'excitation secondaire a une énergie correspondant à l'une des distances niveau-bande de conduction ou Bande de Valence-niveau, elle peut créer des électrons ou des trous libres. Le photocourant dû à l'excitation interbande peut donc varier. Dans certains cas, il y a diminution, c'est ce qu'on appelle quenching optique de la photoconductivité. Rose [2, 3] l'a expliqué avec le même modèle que celui du quenching thermique. En effet si l'excitation secondaire à l'énergie correspondante à la distance Bande de Valence-niveau de classe II, il y a excitation d'électrons de la Bande de Valence vers le niveau de classe II. Des trous sont donc libérés par ce niveau et pourront être capturés par les niveaux de classe I. La capture des électrons de la Bande de Conduction par ce niveau augmente donc, et leur concentration dans cette bande diminue. Le photocourant dû à l'excitation primaire diminuera donc si nous supposons qu'il est dû principalement aux électrons. L'allure du photocourant primaire en fonction de l'énergie de l'excitation secondaire peut donc nous renseigner sur les niveaux permis dans la Bande Interdite.

Les manipulations ont été faites au CSTN à Alger et, dans le but d'aller vers des énergies d'excitation secondaire plus basses, ont été poursuivies au Laboratoire de Physique des solides du CNRS Bellevue. Le dispositif expérimental comporte une alimentation continue en série avec un cryostat porte-échantillon à deux températures (température ambiante et température de l'azote liquide) et un picoampéremètre (Multimètre Keithley 616 à Alger et

602 à Bellevue). A Alger l'excitation primaire est délivrée par un monochromateur Jobin-Yvon M25 calé sur l'énergie interbande et l'excitation secondaire par un monochromateur Bauch et Lomb pouvant monter en longueur d'onde jusqu'à 1,6 µm. A Bellevue l'excitation primaire est fournie par une lampe à iode munie d'un filtre passe-bas coupant dans le vert, et l'excitation secondaire par un monochromateur Jobin-Yvon M25 allant jusqu'à 3,3 µm en longueur d'onde. La figure D.2 montre le schéma du dispositif.

Les échantillons sont munis de contacts carbone ou palladium en forme de barettes déposés sur une même surface.

D.2.4. Mesure de la durée de vie des porteurs.

Les durées de vie dans HgI_2 ont été exclusivement mesurées à l'aide de techniques nucléaires passant par la mesure du produit $\mu\tau E$ (mobilité, durée de vie, champ électrique appliqué) supposant un champ uniforme dans l'échantillon. Afin de vérifier ces mesures, nous avons essayé d'utiliser d'autres méthodes permettant la détermination directe de la durée de vie. Nous avons fait ces mesures au Laboratoire CESR à Toulouse, en utilisant la méthode, mise au point dans ce laboratoire, de la photoconductivité à tension constante. Elle consiste en l'injection, pendant un temps très court inférieur à la durée de vie, de porteurs créés par une excitation lumineuse (flash Laser). La décroissance de la concentration de ces porteurs en excès est de la forme :

$$\Delta \exp(-t/\tau)$$

où Δ est la concentration en excès initiale et τ la durée de vie. La durée de vie n'est donc que la constante de temps de décroissance de cette concentration.

Les références 5 à 9 présentent des études détaillées de cette méthode. La mesure est faite sur des échantillons munis de contacts en carbone ou palladium en forme de barettes parallèles déposés sur une même surface, entre lesquels on applique une tension V. L'échantillon est recouvert d'un masque muni d'une fente de largeur ℓ de telle façon que l'excitation lumineuse ne puisse éclairer que la partie non recouverte comprise entre les deux contacts. La mesure de la décroissance du courant en excès nous don-

nera donc la durée de vie des porteurs. Si nous supposons comme nous l'avons déjà fait que le photocourant dans l'iodure mercurique est dû principalement aux électrons, la durée de vie que nous mesurons par cette méthode sera celle des électrons.

La durée de vie des porteurs dépend de l'endroit où ils sont créés. La surface des matériaux est en général très perturbée et la recombinaison des porteurs y est très importante. En général, on distingue toujours la durée de vie en surface de la durée de vie en volume qui est plus caractéristique du matériau. La lumière interbande est fortement absorbée à la surface et pénètre peu surtout dans un matériau comme HgI_2 où le coefficient d'absorption est très élevé. L'utilisation d'une telle lumière ne pourra refléter donc que l'état de la surface. Aussi pour éviter ce problème la lumière utilisée dans nos expériences ne peut créer des porteurs que par absorption bi-photons. L'absorption à deux photons crée en effet des porteurs presque uniformément dans tout le volume. La réponse à une telle excitation reflètera ainsi les caractéristiques du volume. Le coefficient d'absorption à deux photons α_2 est donné par la relation (10 à 13) :

$$\alpha_2 = 2\ h\nu A_o E_o$$

où A_o est une constante dépendante de la structure de bande et E_o l'intensité du rayonnement incident.

L'utilisation de cette absorption ne s'est donc développée que dernièrement avec l'utilisation de lasers de grande puissance.

Nous employerons dans nos mesures un laser (CILAS VNDM20) muni d'un barreau de verre dopé au néodyme délivrant des impulsions triangulaires de largeur à mi-hauteur 30 nsec. et d'énergie 1,17 eV. Nous espérons obtenir une absorption à deux photons avec cette énergie car la largeur de la Bande Interdite de HgI_2 est de 2,14 eV à température ambiante. L'énergie nominale maximale de ce laser est de 1 Joule.

Le taux de création de porteurs par cette absorption bi-photons est proportionnel au carré de l'intensité du rayonnement incident E_o. Le maximum ΔI_{MAX} de la réponse du photocourant à cette excitation E_o devrait donc être de la forme :

$$\Delta I_{MAX} = cte \times E_o^2$$

Le dispositif expérimental est constitué par :

- Le laser dont l'intensité est contrôlée au moyen d'un joulemètre Rj 7100 OPTILAS.

- Une photodiode au silicium PIN CG650 pour le déclenchement de l'oscilloscope.

- Des atténuateurs pour la variation de l'intensité incidente.

Enfin la réponse en courant est enregistrée par un oscilloscope rapide à travers une résistance de mesure R_M = 25 Ω. Pour les faibles intensités un amplificateur du signal de gain 100 est utilisé. La tension V de polarisation de l'échantillon est typiquement de 100 V. La figure D.3 montre le schéma du dispositif.

Résultats pour l'absorption bi-photons

La figure D.4 montre la courbe ΔI_{MAX} (maximum de la réponse du photocourant) en fonction du rapport intensité du rayonnement incident E sur intensité maximale E_o délivrée par le laser. Nous observons que la courbe représentée en coordonnées Log-Log est une droite avec une saturation aux fortes injections. La pente de la droite est égale à 2,1. La relation $\Delta I_{MAX} = cte \times E^2$ est donc bien vérifiée. Nous avons bien une absorption bi-photons, prévisible puisque le double de l'énergie des impulsions laser : $2 \times 1,17 = 2,34$ eV est supérieur à la largeur de la Bande Interdite de Hg I_2 : 2,14 eV.

D.3. COURANT THERMIQUEMENT STIMULE.

D.3.1. Principe.

Les méthodes de luminescence thermiquement stimulée (TSL) et de courant thermiquement stimulé (TSC) sont actuellement l'un des moyens les plus utilisés pour la détermination des paramètres des niveaux de pièges dans les semi-isolants photoconducteurs. Leur facilité de mise en oeuvre a grandement facilité ce développement.

Elles sont basées sur le fait que les niveaux de piège conservent leur état de charge, à une température suffisamment basse, en l'absence d'excitation extérieure. La probabilité pour qu'une charge piégée (électrons en trous) soit libérée s'exprime en effet par la relation :

$$P = N_{c(V)} \cdot v_{th} \cdot S_{n(p)} \cdot \exp(-\frac{E}{kT})$$

où $N_{c(V)}$: densité des états dans la bande de conduction (Valence) ;

v_{th} : vitesse thermique ($\sqrt{\frac{3kT}{m^*}}$)

$S_{n(p)}$: section efficace de capture des électrons (trous) par le piège ;

E : niveau du piège par rapport à la Bande de Conduction (Valence) ;

k : constante de Boltzmann ;

T : température.

L'un des moyens de libérer un électron (trou) serait par exemple d'augmenter la température, comme c'est le cas pour les méthodes TSL et TSC. Le relevé de l'intensité lumineuse émise par la recombinaison des porteurs libérés (TSL) ou du courant dû à ces porteurs si un champ électrique est appliqué à l'échantillon (TSC) peut donner des renseignements sur le niveau du piège.

Historiquement la luminescence thermostimulée a été observée dès le 17ème siècle par Robert Boyle qui a fait une communication en 1663 à la Royal Society of London. Mais ce n'est qu'en 1939 que Urbach [14] a montré son utilisation dans la spectroscopie des niveaux de piège. Par la suite, Randall et Wilkins [15] et Garlick et Gibson [17] ont élaboré un modèle théorique simple pour l'interprétation.

Les premières mesures de courant thermiquement stimulé ont été faites par Bube [28], Delbecq et al. [29] et Broser et al. [30].

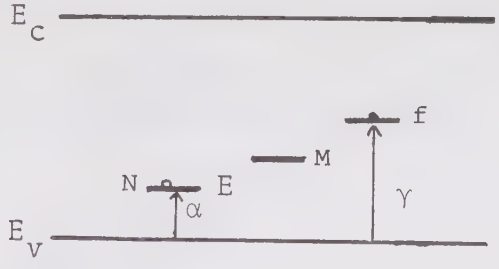
Des revues de ces méthodes et de leur développement ultérieur ont été publiées dernièrement [31 et 32].

D.3.2. Théorie.

L'interprétation des courbes expérimentales et donc la détermination des paramètres du piège passe nécessairement par l'utilisation d'un modèle pour les processus cinétiques qui surviennent durant le chauffage.

Le courant thermiquement stimulé J est un phénomène transitoire qui dépend implicitement du temps t par l'intermédiaire de la température T. Nous pouvons donc l'écrire J{T(t)}. Cette écriture montre que la stimulation thermique dépend de la température à l'instant t mais aussi du programme de température antérieur. La dépendance n'étant ni linéaire ni stationnaire, les solutions analytiques générales des problèmes de stimulation thermique sont difficiles à trouver. Il s'agira alors d'éliminer cette dépendance fonctionnelle J{T(t)} soit en observant une grandeur expérimentale fonction stricte de la température donnée par la corrélation d'expériences simultanées, par exemple TSC-TSL [64], soit en introduisant un modèle simplifié basé sur des suppositions faites a priori et qu'il faudra justifier a posteriori.

Le modèle le plus simple utilisé actuellement est le modèle à 1 niveau piège [15, 17, 28]. Dans ce modèle [31], le cristal contient 1 niveau piège à trous (par exemple) E de concentration N et d'autres niveaux pièges à trous plus profonds occupés de concentration M. Dans la gamme de température choisie, les pièges M sont supposés inactifs. Nous avons en plus des centres de recombinaison dont une concentration f est vide de trous.



Soient : α et γ les coefficients de capture de trous libres par le niveau E et les centres de recombinaison respectivement ;

- p et p_t les concentrations de trous libres et piégés dans E respectivement ;

- P la probabilité de libération d'un trou de E.

L'équation cinétique pour ce modèle s'écrit alors :

$$\frac{dp}{dt} = p_t P - \alpha p(N-p_t) - \gamma p f \qquad (1)$$

La neutralité du cristal impose :

$$f = p + p_t + M \tag{2}$$

Ces deux équations donnent :

$$\frac{df}{dt} = \frac{dp}{dt} + \frac{dp_t}{dt} = - \gamma p f \tag{3}$$

Les solutions analytiques exactes n'existent pas pour ce type d'équations. Les solutions analytiques approximées ont par contre une longue histoire [15, 17, 28, 29, 30] et ne sont possibles qu'en faisant deux suppositions :

$$p << p_t \tag{4}$$

et

$$\frac{dp}{dt} << \frac{dp_t}{dt} \tag{5}$$

L'équation (5) a été justifiée par Maxia [33] qui l'a trouvée raisonnable pour un grand nombre de paramètres de pièges courant.

Avec ces deux suppositions les équations (1) et (2) donnent directement :

$$- \frac{dp_t}{dt} = \frac{p_t P (M + p_t)}{p_t (1-R) + M + RN} \tag{6}$$

$$p = \frac{p_t P}{\gamma [p_t (1-R) + M + RN]} \tag{7}$$

où le coefficient de repiégeage R est égal à α/γ.

Des solutions numériques approximées, plus récentes cependant ont été présentées dans la littérature [34 à 41]. Des solutions numériques exactes ont été obtenues par un processus Runge-Kutta-Gill du 4ème ordre par Kelly et al. [42]. Elles ont donné une grande variété de courbes possibles suivant les paramètres. Ce qui a conduit Kelly et al. à conclure que le désir d'évaluer la totalité des paramètres de pièges à partir d'une courbe TSC unique est irréaliste. Ils ont trouvé cependant que l'allure des courbes était assez sensi-

ble à une variation de l'énergie d'activation. Fillard et Gasiot [43] ont déduit que le seul paramètre raisonnablement mesurable est l'énergie d'activation.

Le changement des paramètres expérimentaux (comme le programme de chauffage, le temps d'excitation, la nature des contacts en TSC) et l'utilisation d'expériences complémentaires et de préférence simultanées (TSC et TSL par exemple) s'avèrent nécessaires.

Dans les solutions, la dépendance en temps est souvent remplacée par une dépendance en température T par l'intermédiaire d'un programme de chauffage T(t), généralement linéaire ($dT = \beta dt$ avec la vitesse de chauffage β constante). Parfois d'autres fonctions (notamment $dT : \alpha T^2 dt$ [44]) ont été utilisées.

Les solutions classiques de Randall et Wilkins [15] et Garlick et Gibson [17] ne sont que des cas particuliers du modèle qui vient d'être décrit :

Cinétique du premier ordre.

En faisant R = 0 (pas de repiégeage) et M = 0 (pas de niveaux pièges inactifs) dans l'équation (6), nous retrouvons la cinétique du premier ordre de Randall et Wilkins [15] :

$$\frac{dp_t}{dt} = -p_t P \tag{8}$$

En résolvant (8) et en tenant compte de l'équation (3) et des approximations (4) et (5), nous trouvons pour la conductivité $\sigma = q.\mu_p.p$, où q est la charge électronique et μ_p la mobilité des trous, l'expression :

$$\sigma = q\, p_{to}\, \mu_p\, \tau\, N_V\, v_{th}\, S_p \exp\left(-\frac{E}{kT}\right) \exp\left(-\frac{1}{\beta}\int_{T_o}^{T} N_v\, v_{th}\, S_p \exp\left(-\frac{E}{kT'}\right) dT'\right) \tag{9}$$

où p_{to} et T_o sont la concentration de trous piégés et la température initiales ;

β est la vitesse de chauffage, maintenue constante $dT = \beta dt$;

τ est la durée de vie, donnée par l'expression : $\tau = 1/\gamma_f$.

Si nous considérons les variations de μ_p, τ, , N_v, v_{th} et S_p avec la température :

$$- N_V(T) = A\, T^{3/2} = 2\left(\frac{2\pi m_p^{*} k}{h^2}\right)^{3/2} T^{3/2}$$

où h et k sont les constantes de Planck et Boltzmann respectivement et m_p^{*} la masse effective des trous

$m_p^{*} = 1,2\ m_o$ dans HgI_2 d'après un calcul théorique fait par Ye [16]

$A = 6,3.10^{15}\ cm^3(°K)^{-3/2}$

- $v_{th}(T) = C.T^{1/2}$ avec C : $5,8.10^5(°K)^{-1/2} cm.sec^{-1}$.
- $\mu_p(T) = B.T^{-1,75}$ avec $B = 1,17.10^5(°K)^{1,75} cm^2 v^{-1} sec^{-1}$ pour T compris entre 100 et 250 K.

Nous trouvons :

$$\sigma = q\, p_{to}\, ABC\tau(T) S_p(T) T^{0,25} \exp\left(-\frac{E}{kT}\right) \exp\left(-\frac{AC}{\beta}\int_{T_o}^{T} S_p(T).T^2.\exp\left(-\frac{E}{kT'}\right)dT'\right) \qquad (10)$$

En prenant, avec Bube [23], le logarithme de la conductivité définie par (10), en le dérivant et en annulant la dérivée pour trouver la température T_M au maximum du pic, nous trouvons dans le cas de l'iodure mercurique :

$$E = kT_M\, Ln\left[\frac{k(AC/\beta) S_p\, T_M^4}{E + 0,25\, kT_M + kT_M^2\left\{\frac{1}{\tau}\left(\frac{d\tau}{dT}\right)_{TM} + \frac{1}{S_p}\left(\frac{dS_p}{dT}\right)_{T_M}\right\}}\right] \qquad (11)$$

relation que nous pouvons simplifier en prenant : $E >> kT_M/4$ et en considérant que la section efficace de capture et la durée de vie varient très peu au voisinage de T_M de telle façon :

$$\left(\frac{d\tau}{dT}\right)_{TM} \simeq \left(\frac{dS_p}{dT}\right)_{TM} \simeq 0.$$

L'équation (11) devient :

$$E = kT_M \, Ln \left(\frac{k \, AC \, S_p \, T_M^4}{\beta E} \right) \qquad (12)$$

De la même manière la relation (9) donne :

$$E = kT_M \, Ln \, \frac{k \, N_v . v_{th} . S_p . T_M^2}{\beta E} \qquad (13)$$

Cinétique du deuxième ordre.

En faisant R = 1 (probabilités égales de recombinaison et de repiégeage) et M = 0 (pas de pièges inactifs) dans l'équation (6), nous retrouvons la cinétique du deuxième ordre de Garlick et Gibson [17] :

$$\frac{dp_t}{dt} = - P \frac{p_t^2}{N} \qquad (14)$$

En résolvant (14) et en tenant compte de l'équation (3) et des approximations (4) et (5), nous trouvons pour la conductivité $\sigma = q.\mu_p.p$ l'expression :

$$\sigma = \frac{q.p_{to}^2.\mu_p.\tau.(N_V/N_t).v_{th}.S_p.\exp(-E/kT)}{\left(1 + P_{to}.(N_V/N_t).v_{th}.(S_p/\beta).\int_{T_o}^{T} \exp(-E/kT')dT'\right)^2} \qquad (15)$$

En considérant que μ_p, τ, v_{th}, N_v et S_p dépendent du temps suivant les relations données plus haut, nous trouvons :

$$\sigma = \frac{q.p_{to}^2.(A.B.C/N_t).\tau(T).S_p(T).T^{0,25}.\exp(-E/kT)}{\left(1 + p_{to}.(A.C/N_t/\beta).\int_{T_o}^{T} S_p(T).T^2.\exp(-E/kT')dT'\right)^2} \qquad (16)$$

dans le cas de HgI_2.

Cinétique d'ordre général.

Une théorie formelle a été développée [45 à 47] dans les cas où la cinétique n'est ni du premier ni du deuxième ordre. Elle a abouti à l'équation empirique :

$$\frac{dp_t}{dt} = - p' p_t^a = - \nu\, p_t^a \exp(-\frac{E}{kT}) \qquad (17$$

où ν est indépendant de la température et a, qui donne l'ordre de la cinétique, est un nombre, pas nécessairement entier, compris entre 0,5 et 3.

A partir de ces équations théoriques, des méthodes d'évaluation des paramètres de piégeage ont été développées. Nous pouvons les regrouper, suivant leur utilisation, en trois groupes.

Méthode indépendante du processus de la cinétique :

Cette méthode, appelée aussi méthode du "courant initial", est basée sur le simple fait que la probabilité de libération des porteurs par un piège de profondeur E est proportionnelle à $\exp(-\frac{E}{kT})$. Au début de cette libération, nous pouvons négliger la variation de $p_t(T)$. Le courant initial sera donc proportionnel à la probabilité de libération. La pente $-\frac{E}{k}$ de la droite $\mathrm{Ln}\,\sigma = f(\frac{1}{T})$ donne l'énergie d'activation E. Cette méthode peut être utilisée a priori quel que soit l'ordre de la cinétique. Chen et al. [48] ont montré que l'erreur faite sur la mesure de l'énergie augmente rapidement dès que le courant est supérieur à 10% de sa valeur maximale. La méthode est donc limitée aux pics de grande amplitude.

Méthodes supposant un processus de cinétique :

- Méthodes géométriques :

Elles sont basées sur l'allure du pic. Elles utilisent les températures du maximum du pic $\frac{T}{M}$, inférieure à mi-hauteur T_1 et supérieure à mi-hauteur T_2.

Grossweiner [19] a donné, pour la cinétique de premier ordre, l'expression :

$$E = 1{,}51\ k\ \frac{T_M \cdot T_1}{T_M - T_1}$$

avec les conditions :

$$\frac{N_v \cdot v_{th} \cdot S_p}{\beta} > 10^7 \quad \text{et} \quad \frac{E}{kT_M} > 20.$$

Lushick [24] a donné :

Pour le premier ordre : $E = \frac{kT_M^2}{(T_2 - T_M)}$

Pour le deuxième ordre : $E = \frac{2kT_M^2}{(T_2 - T_M)}$

on trouvera des corrections de ces relations chez Chen [25].

Keating [26] a considéré le facteur pré-exponentiel N_v, v_{th}, S_p dépendant de la température.

Halperin et Braner [49] ont indiqué que la valeur du rapport $\mu_g = (T_2-T_M)/(T_2-T_1)$ permet de dire si un processus est du premier ($\mu_g = 0{,}42$) ou du deuxième ordre ($\mu_g = 0{,}52$).

Balarin [50] et Zsako [51] ont donné chacun un monogramme pour évaluer les paramètres de piégeage.

Schlesinger et Menon [52] se sont intéressés au cas théorique de la cinétique d'ordre général (différent des premier et deuxième ordres).

Enfin Land [53] a donné une relation donnant l'énergie E à partir de la température T_i du point d'inflexion du pic et de la température du maximum T_M.

- Méthodes utilisant différentes vitesses de chauffage :

A partir de la relation (13) entre E et T_M, Booth [20] et Bohun [21] ont, indépendamment, calculé E en utilisant deux vitesses de chauffage. Hoogenstraten [22] a remarqué que pour plusieurs vitesses de chauffage, la pente de $\mathrm{Ln}(T_M^2/\beta)$ en fonction de $1/T_M$ donne E.

La méthode a été étendue aux vitesses non linéaires par Osada [54].

Bube [55] et Hearing et Adams [18] ont montré que l'amplitude σ_M du pic est proportionnelle à $\exp(-E/kT_M)$. Le relevé σ_M en fonction de $1/T_M$ pour plusieurs vitesses de chauffage donne donc l'énergie E.

Ces méthodes, précises pour le premier ordre de cinétique, sont une bonne approximation pour les autres ordres. Elles présentent cependant des inconvénients comme un élargissement du pic pour des vitesses β trop faibles et une inertie de l'échantillon pour β trop grand.

- Méthodes de lissage des pics.

Ce sont des méthodes numériques basées sur les équations approximatives du premier ou du deuxième ordre ou de l'ordre général :

Premier ordre : Doyle [56], Zsako [57], Cowell et Woods [58].

Deuxième ordre : Mohan et Chen [59].

Ordre général : Shenker et Chen [60], Röck [61] et Altorfer [62].

- Méthode du quasi-niveau de Fermi.

Si un quasi-équilibre existe, pendant le chauffage, entre le niveau piège à trous et la Bande de Valence, on peut définir un quasi-niveau de Fermi E_F par :

$$p = N_V \exp\left(-\frac{E_F - E_V}{kT}\right)$$

où E_V est le haut de la Bande de Valence.

Bube [23] a utilisé ceci pour calculer l'énergie d'activation E qui n'est autre que la position du quasi-niveau de Fermi au maximum du pic TSC. E est alors donné par :

$$E = kT_M \operatorname{Ln}\left(\frac{N_V}{p_M}\right)$$

où p_M est la concentration de trous libérés au maximum du pic.

Méthodes utilisant des mesures simultanées.

La nécessité de multiplier les variations des paramètres expérimentaux et d'utiliser des méthodes expérimentales complémentaires (TSC et TSL par exemple) pour espérer atteindre les paramètres de piégeage a été affirmée par Kelly et al. [42] et Paulik et al. [63]. Ceci a amené Fillard et Gasiot [64] a essayer de corréler les pics simultanés de TSC et TSL. Ils ont pris une formulation théorique dans laquelle le processus thermiquement stimulé à une température T dépend non seulement de T mais aussi du programme T (temps) antérieur. Le rapport du TSC et de l'intensité TSL ne dépend par contre que de T. Son observation expérimentale peut donner des informations sur la cinétique.

D.3.3. Traitement des spectres.

Toutes les méthodes que nous venons de citer sont valables dans le cas d'un niveau de piège unique donnant un pic TSC bien isolé pour lequel nous pouvons déterminer avec précision les températures à mi-hauteur T_1 et T_2, au maximum T_M, la conductivité maximale σ_M ou le début du pic ("courant initial"). Les cristaux réels sont malheureusement loin d'être dans ce cas. Les semiconducteurs à large bande interdite ont une grande probabilité de présence de plusieurs niveaux permis dans la Bande Interdite.

L'iodure mercurique pour lequel nous avons trouvé jusqu'à 8 niveaux donne un exemple de cette multiplicité des niveaux de pièges (Fig. D.5). Ces niveaux donnent un spectre de TSC complexe qu'il faut déconvoluer.

Nous avons pour cela utilisé deux méthodes :

- *Méthode expérimentale*

Elle est basée sur la méthode du "courant initial". Elle consiste en l'isolement de la partie basse température du pic à étudier. Si, après avoir excité l'échantillon à basse température afin de remplir les pièges, nous le chauffons jusqu'à une température T_N, un peu inférieure à la température T_M du maximum du pic étudié, les pièges ayant un pic de TSC à une température inférieure à T_N vont se vider. Nous refroidissons alors l'échantillon puis le

réchauffons jusqu'à une température supérieure à T_M. Le courant thermiquement stimulé ainsi obtenu est dû principalement au piège étudié. L'application à cette branche de la courbe de TSC de la méthode du "courant initial" permet d'obtenir le niveau d'énergie E du piège "T_M".

La principale difficulté dans l'utilisation de cette méthode se trouve dans le choix de la température T_N qu'on peut appeler "température de nettoyage". Ce choix détermine en effet en grande partie l'erreur admise pour l'obtention de E. Nous considérons en effet dans cette méthode que le courant stimulé pour des températures immédiatement inférieures à T_M est dû totalement au piège étudié, ce qui n'est pas toujours exact. Le tout est de choisir T_M suffisamment supérieur aux températures des maxima des autres pics mais aussi suffisamment inférieure à la température du maximum du pic étudié. Plus les pics sont proches l'un de l'autre, plus l'erreur sera grande.

Un exemple d'application de cette méthode est montré dans les figures D.6 et D.7. On relève le spectre général de l'échantillon de 80 à 300 K. On choisit le piège à étudier (ici par exemple T_M : 236 K) et la "température de nettoyage" T_N (205 K dans ce cas). La figure D.7 montre l'application de la méthode du "courant initial" au pic 236 K "nettoyé".

- *Méthode numérique*

Elle vient à la suite des méthodes de lissage que nous avons décrites précédemment. Nous avons essayé d'approximer les courbes expérimentales par les deux cas particuliers que constituent les cinétiques de premier et de deuxième ordre. Ceci nous permettra de séparer les pics.

Nous supposons pour cela que quelques valeurs du courant stimulé mesuré sont dues totalement à des porteurs libérés par un seul niveau de piège, par exemple la partie haute température du dernier pic en température. Nous essayons de lisser ces valeurs par une des deux équations (10) et (16), donnant la conductivité thermiquement stimulée à partir d'un niveau de pièges pour les cinétiques de premier et de deuxième ordre respectivement. Le lissage le plus correct nous renseignera sur l'ordre de la cinétique par lequel nous

pouvons approximer le processus expérimental. Nous obtenons ainsi la courbe du pic considéré, par exemple le pic le plus haut en température. La différence entre la courbe expérimentale totale et la courbe théorique de ce dernier pic, nous donnera une nouvelle courbe où l'influence du pic le plus haut en température par exemple aura disparu. Nous pouvons répéter l'opération pour chacun des pics et éliminer leur influence dans la courbe expérimentale jusqu'à ne laisser que le dernier pic.

La figure D.8 nous montre un exemple de cette méthode. Cet exemple est bien choisi dans le sens où il nous montre deux pics 168 K et 203 K dont la partie haute température n'est manifestement due qu'à eux-mêmes. Nous pouvons alors lisser directement ces parties haute température avec l'équation (6) ou (8) pour isoler simultanément les deux pics 168 K et 203 K. Ceci va nous permettre, en faisant la différence entre la courbe expérimentale et les deux courbes théoriques obtenues, de faire ressortir un pic de faible amplitude situé à 168 K et dont on devine l'existence sur la courbe expérimentale. Nous voyons ainsi que le lissage présente aussi l'intérêt de permettre une bonne résolution.

D.3.4. Montage expérimental.

L'influence des conditions expérimentales sur les courbes obtenues est très importante dans de telles expériences. Il est donc important de s'assurer de la reproductibilité des conditions expérimentales.

La plus grande difficulté expérimentale vient de la non-reproductibilité des contacts thermiques entre l'échantillon et le système de mesure. Nous avons utilisé pour cela un porte-échantillon plat. La mesure de la température se fait à l'aide d'une sonde CLTS plate collée sur une face du porte-échantillon. L'échantillon est alors collé sur l'autre face au même niveau que la sonde.

Une autre difficulté importante propre aux expériences de TSC vient de l'influence des contacts électriques sur la mesure de la conductivité. Si les contacts sont passant et si l'échantillon est homogène, le courant mesuré est proportionnel à σ. Pour lever cette difficulté, nous nous sommes assurés de la reproductibilité des résultats en utilisant plusieurs types de contacts : carbone, platine, palladium.

Pour les montées et descentes rapides de la température, nous avons utilisé un mini-cryostat de faible masse (MERIC) refroidi par circulation d'azote.

La montée linéaire de la température est contrôlée par un régulateur (BT302 Air Liquide) permettant des vitesses de défilement de 1 à 70° par minute.

La mesure du courant est faite à l'aide d'un multimètre numérique (Keilthley 616) utilisé comme pico-ampéremètre. C'est un multimètre à deux entrées flottantes et une sortie analogique.

Les échantillons sont polarisés en général sous un champ de 400 V/cm. Nous avons utilisé parfois des champs plus importants jusqu'à 5000 V/cm pour avoir l'effet du champ appliqué sur les spectres.

La vitesse de montée est en général fixée à 0,4 K/sec. soit 9 minutes de temps de montée entre la température de l'azote et l'ambiante.

D.3.5. Commentaires.

L'expérience du courant thermiquement stimulé, mises à part les difficultés d'ordre expérimental qu'on arrive à lever, est limitée par la supposition a priori d'un modèle. Ceci a amené certains chercheurs à remettre totalement en cause son utilisé. La majorité d'entre eux pensent cependant que l'énergie d'activation E peut être déduite raisonnablement si des précautions, comme le changement de paramètres expérimentaux et l'utilisation de plusieurs méthodes de détermination de E, sont prises. C'est ce que nous faisons en déconvoluant les spectres par la méthode du "courant initial" indépendante de la cinétique et par une méthode numérique qui essaie d'approcher la cinétique réelle par les cinétiques de premier et deuxième ordre. Nous pouvons donc dire que les valeurs d'énergie, que nous donnerons, constituent une bonne approximation des valeurs réelles, d'autant que certaines seront corrélées avec les résultats d'autres expériences.

Nous donnerons aussi des valeurs de sections de capture, qui si elles sont loin de la réalité, donnent cependant un ordre de grandeur raisonnable.

D.4. SPECTRES NUCLEAIRES.

Les spectres nucléaires ont été obtenus avec :

- 2 sources ^{241}Am dont l'une ne donne pas les X et peut être considérée comme pratiquement ponctuelle (^{241}Am à 59,6 keV uniquement) ;
- 1 source ^{57}Co (122 keV) ;
- 1 source ^{137}Cs (662 keV).

Les échantillons sont munis de contacts en laque de carbone ou en aquadag ou en palladium. Une fois préparés, les échantillons sont recouverts d'une mince couche de vernis transparent (Humiseal B12 ou Silicone-Dow Corning). Ils sont ensuite collés sur une plaque de circuit imprimé ou d'alumine et montés dans un boîtier.

BIBLIOGRAPHIE

[1] H.B. DE VORE, Phys. Rev. 102, 86 (1956).

[2] A. ROSE, R.C.A. Rev. 12, 362 (1951).

[3] A. ROSE, Phys. Rev. 97, N° 2, 322 (1955).

[4] R.H. BUBE, J. Phys. Chem. Solids 1, 234 (1957).

[5] J.P. McKELBEY et R.L. LONGINI, J. App. Phys. 25, N° 5, 634 (1954).

[6] D. BIELLE-DASPET, G. GASSET et A. JOHAN, Proc. "Conf. Energie Solaire photovoltaïque" Luxembourg (Sept. 1977) p. 920.

[7] A. JOHAN, F. ESPIOUSSAS et G. GASSET, Solid State Electronics 21, 1618 (1978).

[8] A. JOHAN, Thèse, Toulouse 1979.

[9] C. LOPEZ, Thèse, Toulouse 1980.

[10] R. BRAUNSTEIN et N. OCKMAN, Phys. Rev. 134, 499 (1964).

[11] N.G. BASOV, A.Z. GRAYUK, I.G. ZUBAREV, V.A. KATULIN et O.N. KROKHIN, Sov. Phys. JETP 23, 366 (1966).

[12] J. YEE, Phys. Rev. 186, 778 (1969).

[13] F. ADDUCI, I.M. CATALANO, A. CINGOLANI et A. MINAFRA, Phys. Rev. 15, 926 (1977).

[14] F. URBACH, Akad. Wiss. Wien IIa, 139, 363 (1930).

[15] J.T. RANDALL et M.H.F. WILKINS, Proc. Roy. Soc. (London) A184, 366 (1945).

[16] J.H. YEE, J.W. SHEROMAN et G.A. ARMANTROUT, IEEE Trans. Nucl. Sci. N523, 117 (1976).

[17] G.F. GARLICK et A.F. GIBSON, Proc. Phys. Soc. 60, 574 (1948).

[18] R.R. HEARING et E.N. ADAMS, Phys. Rev. 117, 451 (1960).

[19] L.I. GROSSWEINER, J. Appl. Phys. 24, 1306 (1953).

[20] A.H. BOOTH, Canad. J. Chem. 32, 214 (1954).

[21] A. BOHUN, Czeh. J. Phys. 4, 91 (1954).

[22] W. HOOGENSTRATEN, Philips Res. Repts. 13, 515 (1958).

[23] R.H. BUBE, Phys. Rev. 106, 703 (1957).

[24] C.B. LUSHICK, Dokl. Akad. Nauk. URSS 101, 641 (1955).

[25] R. CHEN, J. Appl. Phys. 40, 570 (1969).

[26] P.N. KEATING, Proc. Phys. Soc. 78, 1408 (1961).

[27] U. GELBART, Y. YACOBY, I. BEINGLASS et A. HOLZER, IEEE Nucl. Sci. N524, n° 1, 135 (1977).

[28] H. BUBE, Phys. Rev. 83, 393 (1951).

[29] C.J. DELBECQ, P. PRINGSHEIM et P.H. YUSTER, Z. Phys. 138, 266 (1954).

[30] I. BROSER et R. BROSER-WARMINSKY, Brit. J. Appl. Phys. Suppl. 4, 90 (1955).

[31] Topics in Applied Physics vol. 37, Ed. P. Bräunlich, Berlin (1979).

[32] R. CHEN et Y. KIRSCH, Analysis of thermally Stimulated Processes, Pergamon (1981).

[33] V. MAXIA, Phys. Rev. B17, 3262 (1978).

[34] P. KELLY et P. BRÄUNLICH, Phys. Rev. B1, 1587 (1970).

[35] P. BRÄUNLICH et P. KELLY, Phys. Rev. B1, 1596 (1970).

[36] P. BRÄUNLICH, J. Appl. Phys. 38, 2516 (1967).

[37] I.J. SAUNDERS, J. Phys. C2, 2181 (1969).

[38] P. KIVITS et H.J.L. HAGEBEUK, J. Lumin. 15, 1 (1977).

[39] M. BÖHM et A. SCHARMANN, Phys. Stat. Solidi (a) 4, 99 (1971).

[40] P.J. KEMMEY et P.D. TOWNSED et P.W. LEVY, Phys. Rev. 155, 917 (1967).

[41] P.L. LAND, J. Phys. Chem. Solids 30, 1693 (1969).

[42] P. KELLY, M. LAUBITZ et P. BRÄUNLICH, Phys. Rev. B4, 1960 (1971).

[43] J.P. FILLARD et J. GASIOT, J. Electrostatics 3, 37 (1977).

[44] W. ARNOLD et H. SHEWOOD, J. Chem. Phys. 62, 2 (1959).

[45] R. CHEN, J. Electrochem. Soc. 116, 1254 (1969).

[46] V. AUSIN et J.L. ALVAREZ-RIVAS, J. Phys. C : Solid State Phys. 5, 82 (1972).

[47] P. MACCIOTTA-SERPI, A. RUCCI et A. SERPI, J. Lumin. 9, 488 (1975).

[48] R. CHEN et G.A. HABER, Chem. Phys. Lett. 2, 483 (1968).

[49] A. HALPERIN et A.A. BRANNER, Phys. Rev. 117, 408 (1960).

[50] M. BALARIN, Phys. Stat Solidi (a) 31, K111 (1975).

[51] J. ZSAKÓ, J. Therm. Anal. 15, 369 (1979).

[52] M. SCHLESINGER et A.K. MENON, Canad. J. Phys. 47, 1638 (1969).

[53] P.L. LAND, J. Phys. Chem. Solids 30, 1681 (1969).

[54] K. OSADA, J. Phys. Soc. Japan 15, 145 (1960).

[55] R.H. BUBE, J. Chem. Phys. 23, 18 (1955).

[56] C.D. DOYLE, Techniques and methods of polymer evaluation, New York (1966).

[57] J. ZSAKO, J. Phys. Chem. 72, 2406 (1968).

[58] T.A.T. COWELL et J. WOODS, Brit. J. Appl. Phys. 18, 1045 (1967).

[59] N.S. MOHAN et R. CHEN, J. Phys. D : Appl. Phys. 3, 243 (1970).

[60] D. SHENKER et R. CHEN, J. Phys. D : Appl. Phys. 4, 287 (1971).

[61] R. RÖCK, Thermochimica Acta 24, 182 (1978).

[62] P. ALTORFER, Thermochimica Acta 24, 17 (1978).

[63] F. PAULIK et J. PAULIK, The Analyst 103, 417 (1978).

[64] J.P. FILLARD et J. GASIOT, Phys. Stat. Sol. (a) 32, K85 (1975).

FIGURES

D.1 : Spectres des raies K de Ag pour une irradiation de l'électrode négative (-) et de l'électrode positive (+).

D.2 : Schéma du dispositif de Quenching Optique.

D.3 : Schéma du dispositif de mesure de la durée de vie.

D.4 : Courbe logarithmique du pic de réponse en courant en fonction de l'intensité d'excitation.

D.5 : Exemple de spectre TSC.

D.6 : Exemple de déconvolution expérimentale d'un spectre de TSC.

D.7 : Application de la méthode de Garlick et Gibson à l'exemple de la figure D.6.

D.8 : Exemple de déconvolution d'un spectre TSC par le calcul.

D.9 : Photographie du dispositif expérimental en TSC.

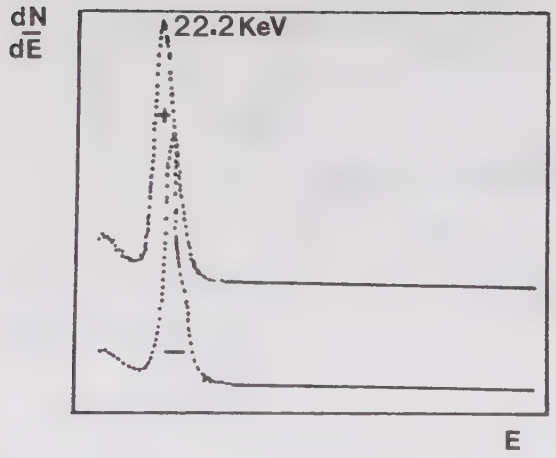


Figure D.1

Spectres des raies K de Ag pour une irradiation de l'électrode négative (-) et de l'électrode positive (+).

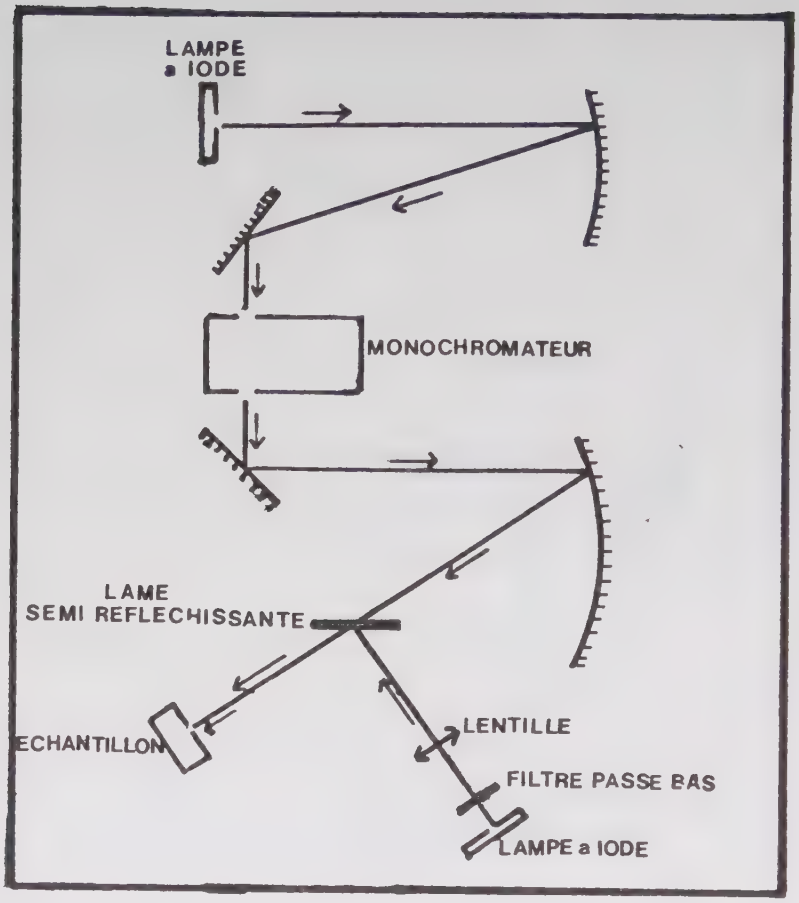


Figure D.2

Schéma du dispositif de Quenching Optique.

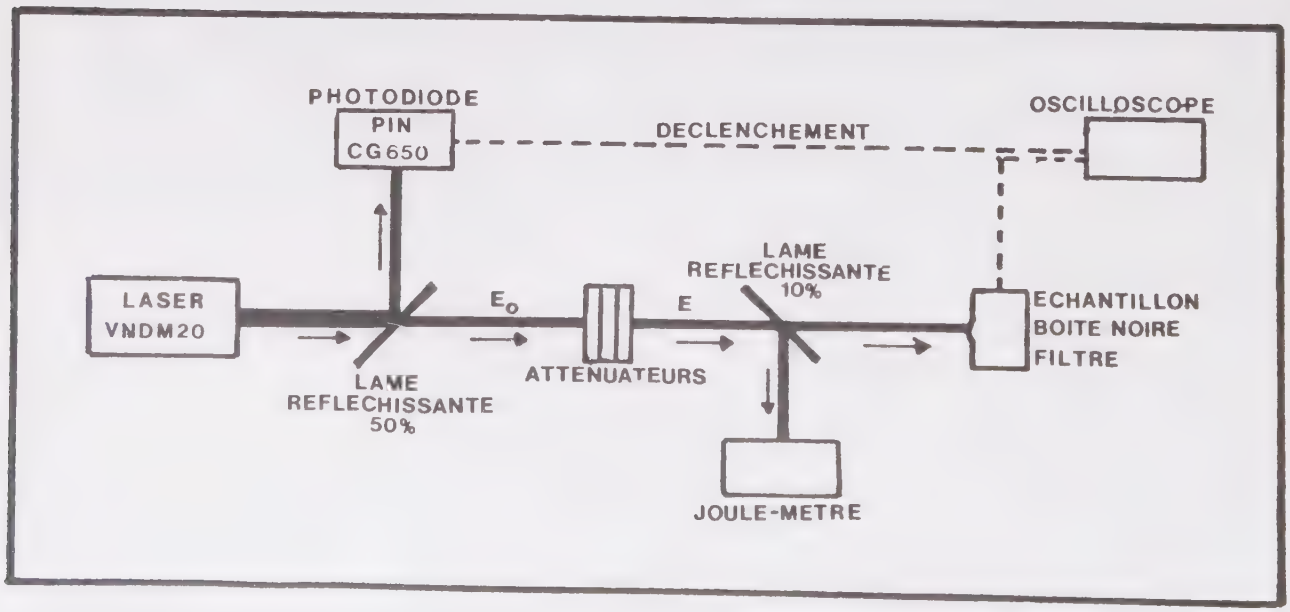


Figure D.3

Schéma du dispositif de mesure de la durée de vie.

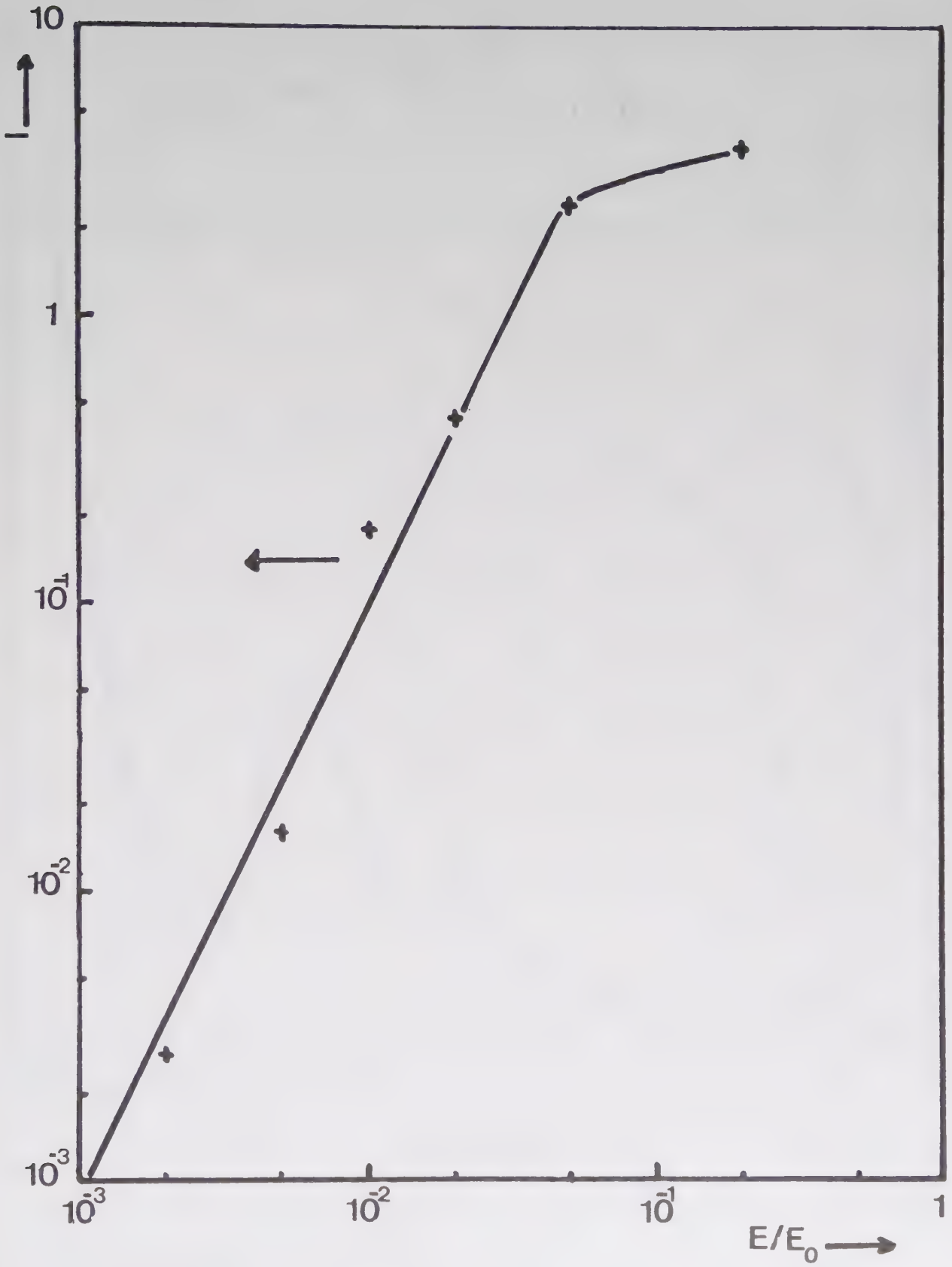


Figure D.4

Courbe logarithmique du pic de réponse en courant en fonction de l'intensité d'excitation.

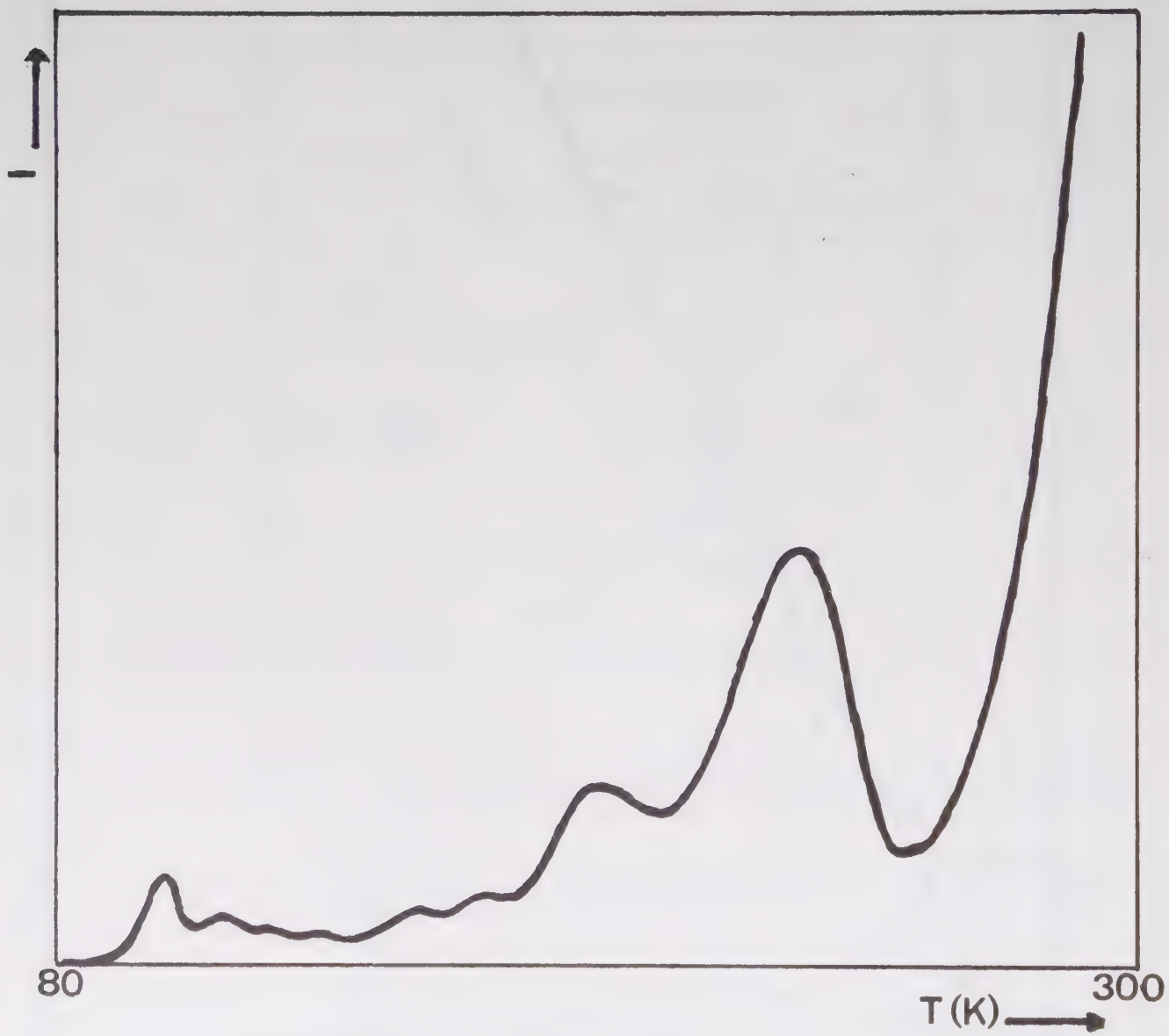


Figure D.5

Exemple de spectre TSC.

Figure D.6

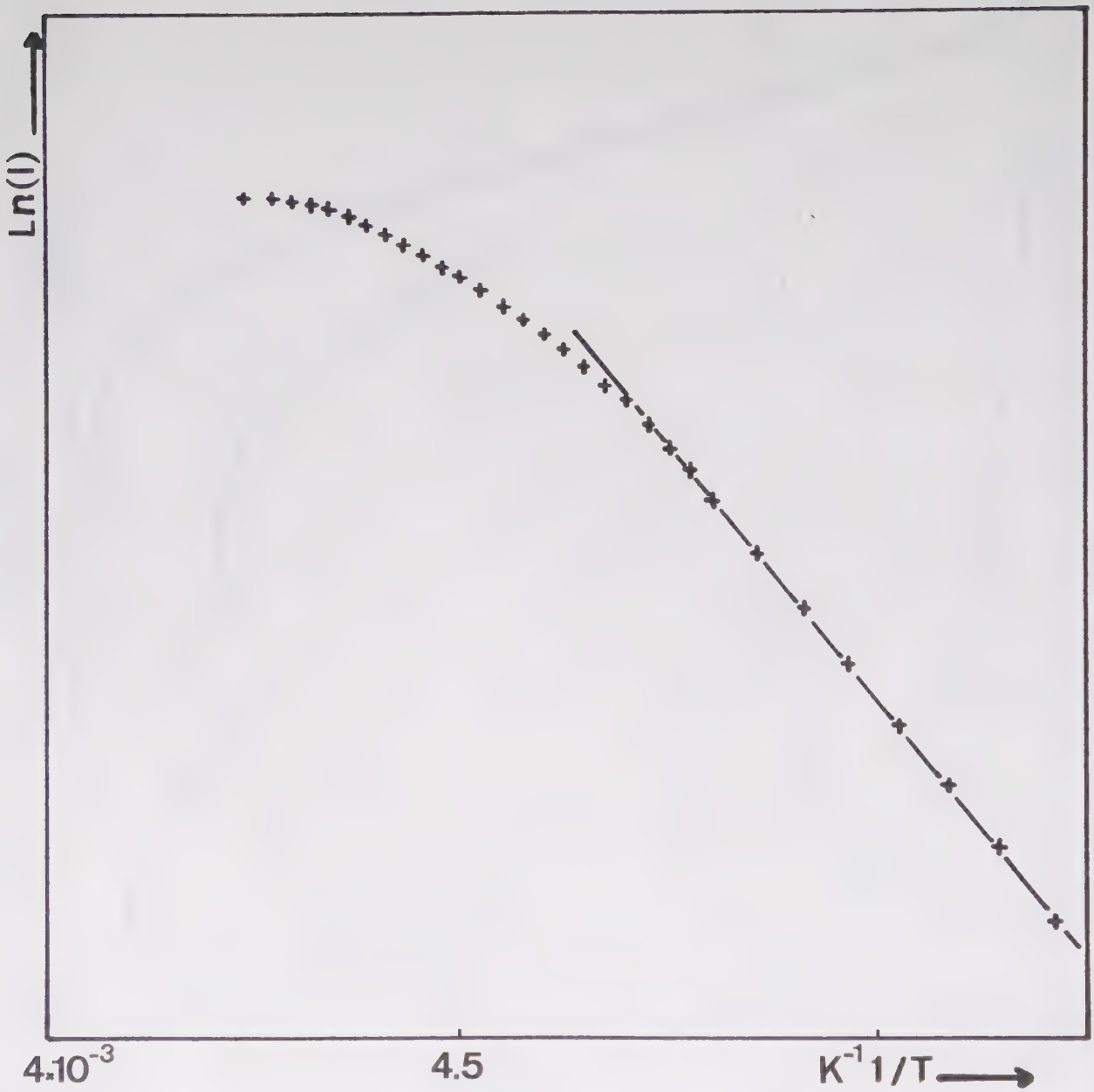


Figure D.7

Application de la méthode de Garlick et Gibson à l'exemple de la figure D.6.

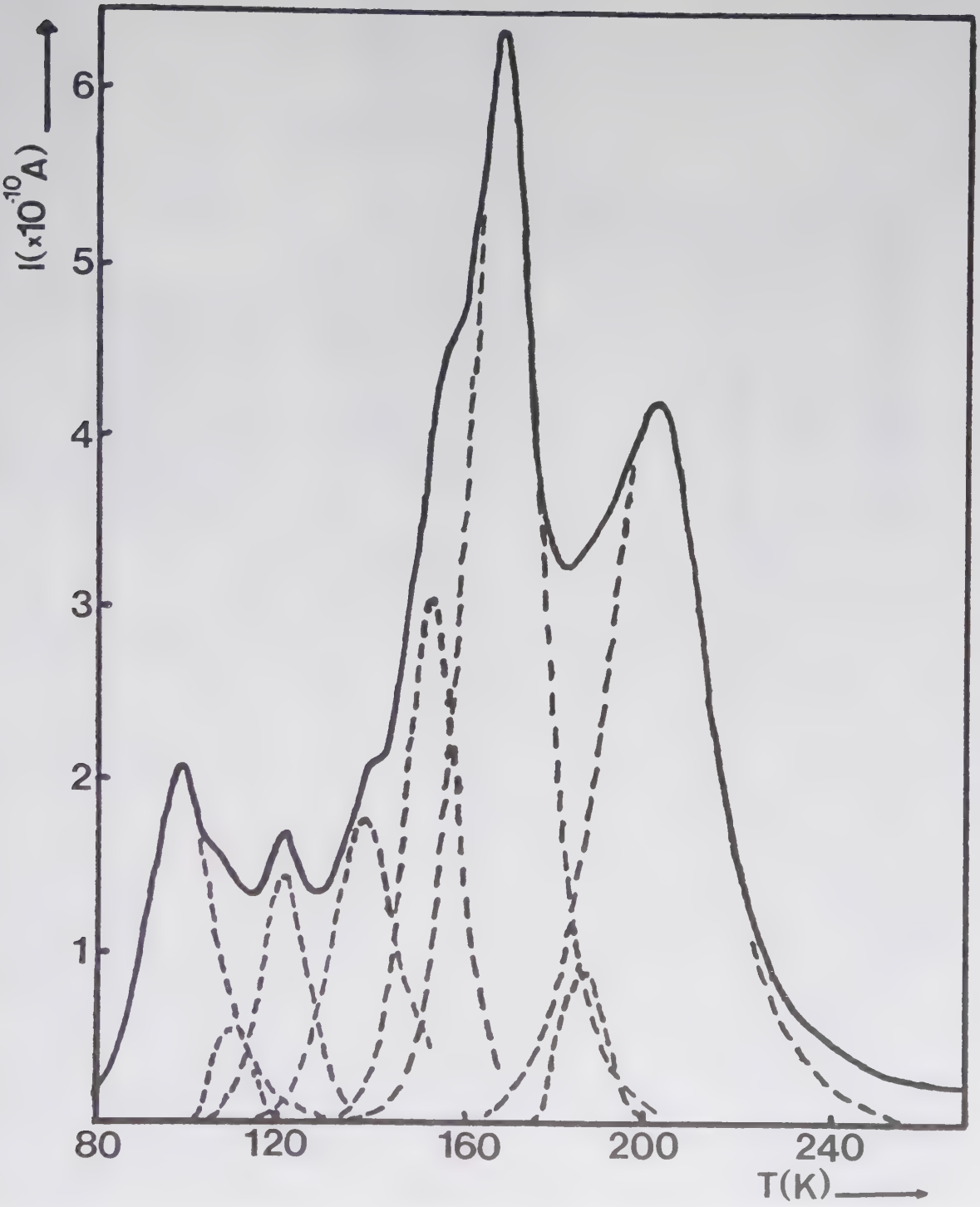


Figure D.8

Exemple de déconvolution d'un spectre TSC par le calcul.

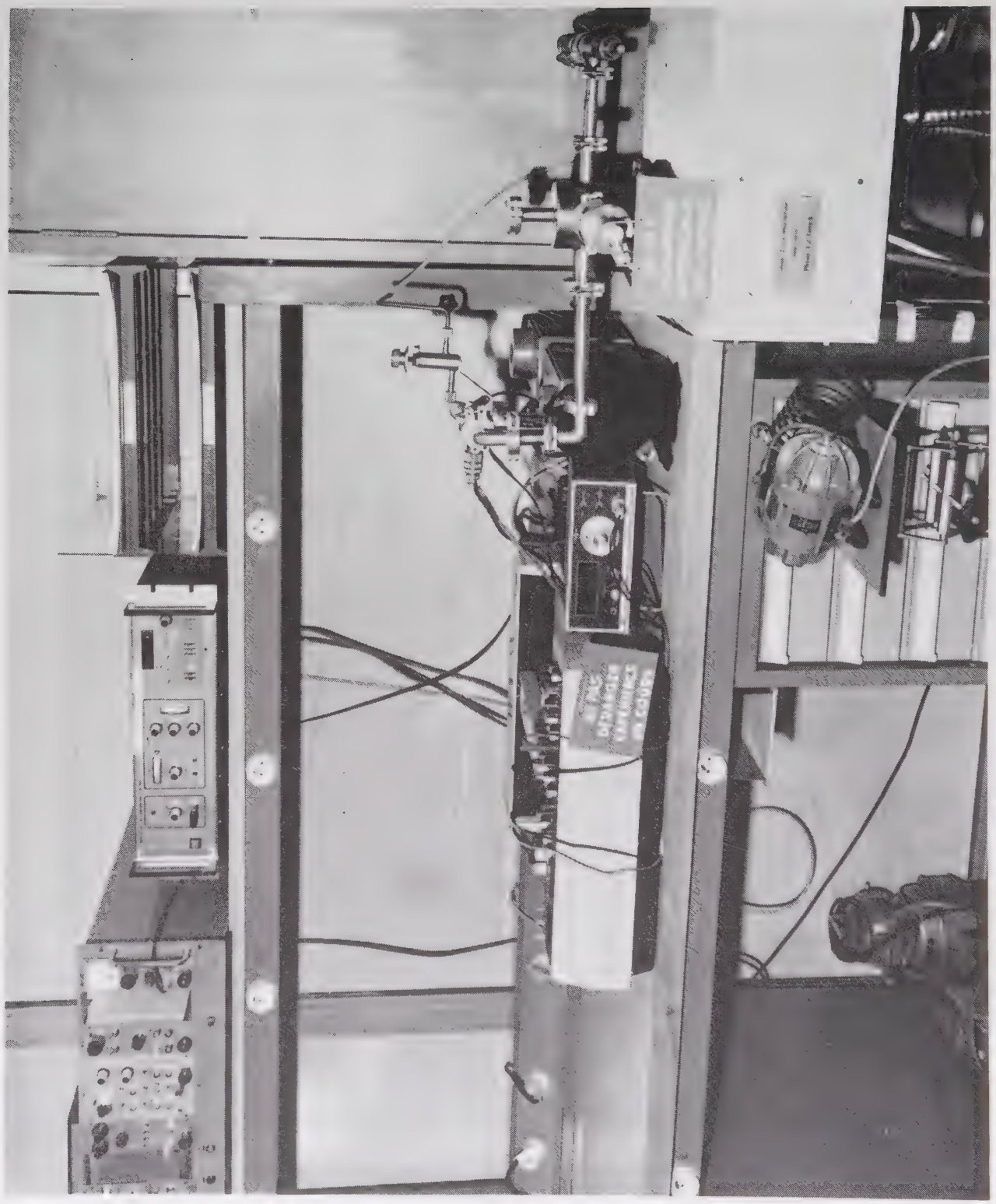


Figure D.9

Chapitre E

CARACTERISTIQUES GENERALES

E.1. LARGEUR DE LA BANDE INTERDITE.

E.1.1. Spectre d'absorption.

Les mesures d'absorption faites aussi bien sur le CARY du CEN Saclay que sur le BECKMAN du CSTN d'Alger montrent une reproductibilité parfaite du bord d'absorption à la température ambiante sur les échantillons étudiés.

Le spectre présente une queue d'absorption qui se prolonge loin vers les grandes longueurs d'onde. Ceci serait dû à la présence d'un champ interne d'après Redfield [1]. L'iodure mercurique pourrait être donc le siège de champ interne important. Cette conclusion est identique à celle obtenue par Chester et Coleman [2].

Etant donné le coefficient d'absorption élevé, le spectre sature rapidement pour les échantillons utilisés (épaisseur 300 µm à 1 mm) dès que le bord d'absorption est dépassé. Afin d'obtenir un spectre allant jusqu'à des énergies supérieures, nous avons pensé à utiliser de très fines couches obtenues par clivage. Nous avons déjà parlé de la facilité de clivage de HgI_2 suivant des plans perpendiculaires à l'axe C. Si nous tirons sur un morceau de ruban adhésif transparent à la lumière visible, collé sur une surface perpendiculaire à l'axe C d'un échantillon, une couche mince de HgI_2 reste fixée sur le ruban. Des couches très fines de l'ordre de 1 µm peuvent être ainsi obtenues. L'étude de l'absorption de ces couches par rapport à un morceau de ruban adhésif mis en référence nous a permis d'obtenir des spectres allant jusqu'à des énergies de l'ordre de 3,5 eV.

Un exemple de spectre d'absorption est montré sur la figure E.1. Après la queue d'absorption, nous observons un front très raide suivi d'un palier pour lequel le coefficient d'absorption est de l'ordre de 2.10^4 cm^{-1} et enfin d'une deuxième remontée à partir de 3 eV.

Afin d'obtenir la valeur du gap, défini comme l'énergie à partir de laquelle un électron peut être excité de la Bande de Valence vers la Bande de Conduction (création de paire électron-trou), nous prenons le critère de Bube [3] : le gap est donné par le début de la partie de plus grande pente du front d'absorption. Ce point, bien défini et pour lequel l'absorption interbande commence à devenir importante, constitue une référence convenable dans le spectre d'absorption. La valeur ainsi obtenue est 2,14 eV. Elle a été déjà obtenue par Bube [3] et Chester et Coleman [2] en utilisant la même définition.

E.1.2. Mesures de photoconductivité.

La photoconductivité due à une excitation monochromatique présente un pic de caractère excitonique correspondant à une énergie inférieure de quelques meV à celle du bord d'absorption. La figure E.2 montre un exemple de pic excitonique à température ambiante.

Nous utilisons ceci pour déterminer la largeur de la Bande Interdite Eg à plusieurs températures T. Le tableau E1 donne les valeurs obtenues par cette méthode pour des températures comprises entre 80 K et 370 K.

La courbe Eg(T) (Fig. E.3) pourrait être décrite par deux portions de droites dont les équations sont :

$$Eg(eV) = -8{,}8.10^{-4}\ T(K) + 2{,}36 \quad \text{pour} \quad 80 \leqslant T < 230\ K$$

$$Eg(eV) = -7{,}3.10^{-4}\ T(K) + 2{,}32 \quad \text{pour} \quad 230 < T < 370\ K$$

nous notons que la valeur 2,11 eV obtenue à la température ambiante par cette méthode est légèrement inférieure à celle 2,14 eV obtenue par absorption.

E.1.3. Courant d'obscurité en fonction de la température.

Quand la conductivité est intrinsèque, le courant augmente exponentiellement avec la température suivant l'équation :

$$I = I_o \exp(-Eg/2kT)$$

La mesure de ce courant nous renseigne donc sur la nature de la conductivité. Les courbes Ln(I) en fonction de l'inverse de la température obtenues sur tous les échantillons ne sont pas linéaires au voisinage de la température ambiante. Elles ne le deviennent qu'à partir d'une température variable suivant les échantillons mais située au voisinage de 340 K.

La figure E.4 montre les parties linéaires du courant d'obscurité pour deux échantillons. Les pentes des droites sont égales à 1,1 et 0,99. Si l'on considère que la conductivité est intrinsèque dans ces domaines de température, le double de ces pentes donne la largeur de la Bande Interdite Eg. Nous obtenons 2,2 et 1,98 eV respectivement, ce qui donne une valeur moyenne de 2,1 eV. Cette valeur est dans l'ordre de grandeur de celles obtenues par mesure de photoconductivité.

Nous pouvons donc dire, à l'inverse de Bube [3], que la conductivité n'est pas intrinsèque à température ambiante. ELle ne le devient qu'à partir d'une température voisine de 340 K.

E.2. DUREE DE VIE.

Les mesures de photoconductivité décrites au paragraphe D.2.4 permettent d'obtenir la constante de temps de décroissance du photocourant créé par une impulsion de lumière. Ces mesures donnent donc la durée de vie des porteurs créés par la lumière. Nous ne pouvons cependant déduire si cette durée de vie est celle des électrons ou des trous, à moins de supposer que le photocourant est dû à un seul type de porteurs. C'est ce que nous ferons en disant que cette durée de vie est celle des électrons dans HgI_2. Nous avons déjà donné les raisons de cette hypothèse au paragraphe D.2.2.

La figure E.5 montre un exemple de courbe de durée de vie en fonction de la concentration d'électrons créés. Cette concentration est obtenue à partir de l'amplitude du pic de réponse du photocourant. Nous observons une diminution de la durée de vie, quand l'intensité lumineuse augmente, qui pourrait être due à une augmentation de la recombinaison par l'intervention d'un niveau permis dans la Bande Interdite.

Nous pouvons dire en conclusion cependant que la valeur de la durée de vie des électrons est au voisinage de la microseconde.

BIBLIOGRAPHIE

[1] D. REDFIELD, Phys. Rev. 140, A2056 (1965).

[2] M. CHESTER et C.C. COLEMAN, J. Phys. Chem. Solids 32, 223 (1971).

[3] R.H. BUBE, Phys. Rev. 106, 703 (1957).

FIGURES

E.1 : Spectre d'absorption.

E.2 : Pic excitonique à température ambiante.

E.3 : Largeur de la Bande Interdite en fonction de la température.

E.4 : Courant d'obscurité en fonction de la température pour deux cristaux.

E.5 : Durée de vie en fonction de la densité de porteurs créés.

TABLEAU

E.1 : Largeur de la Bande Interdite en fonction de la température.

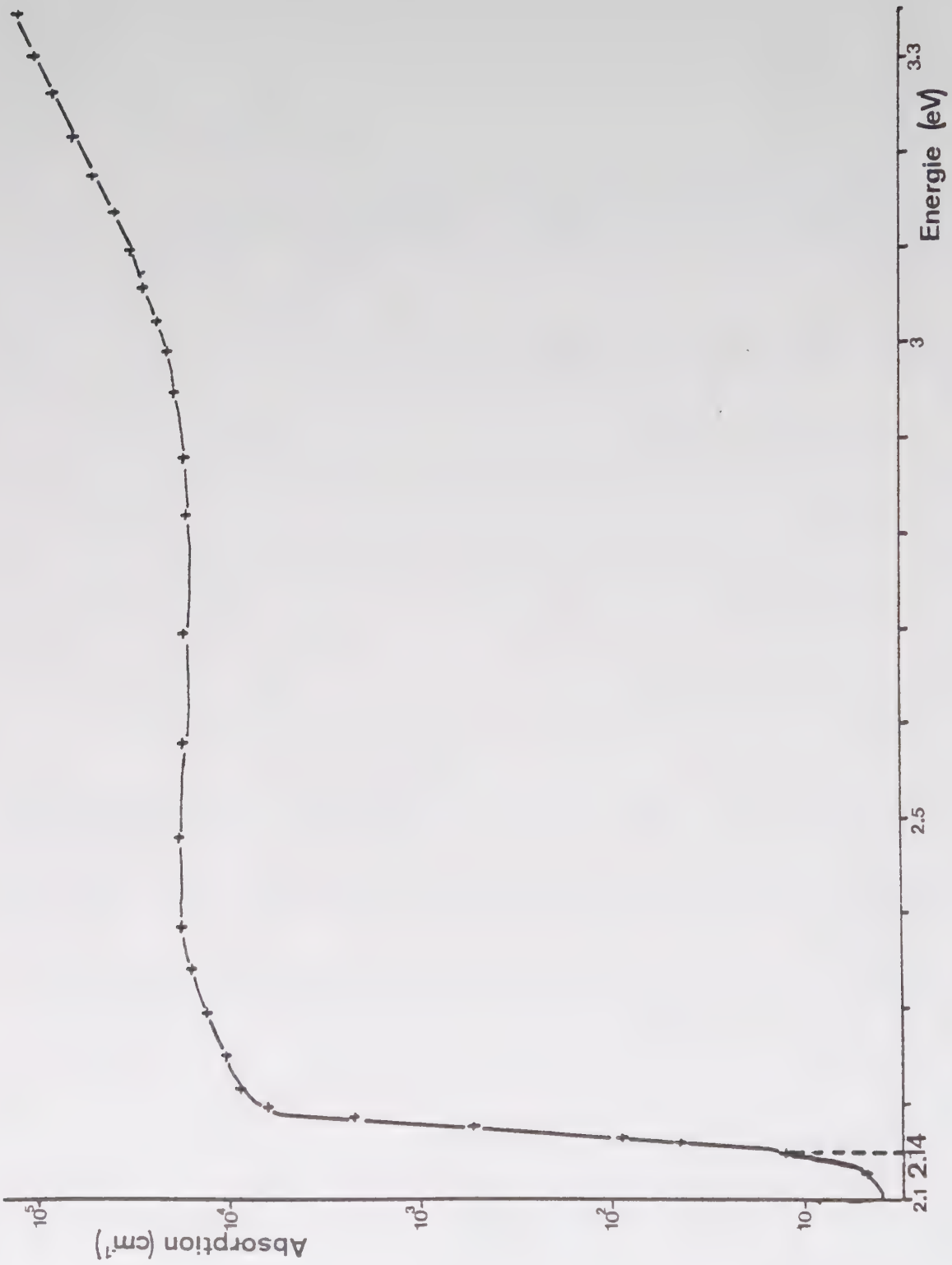
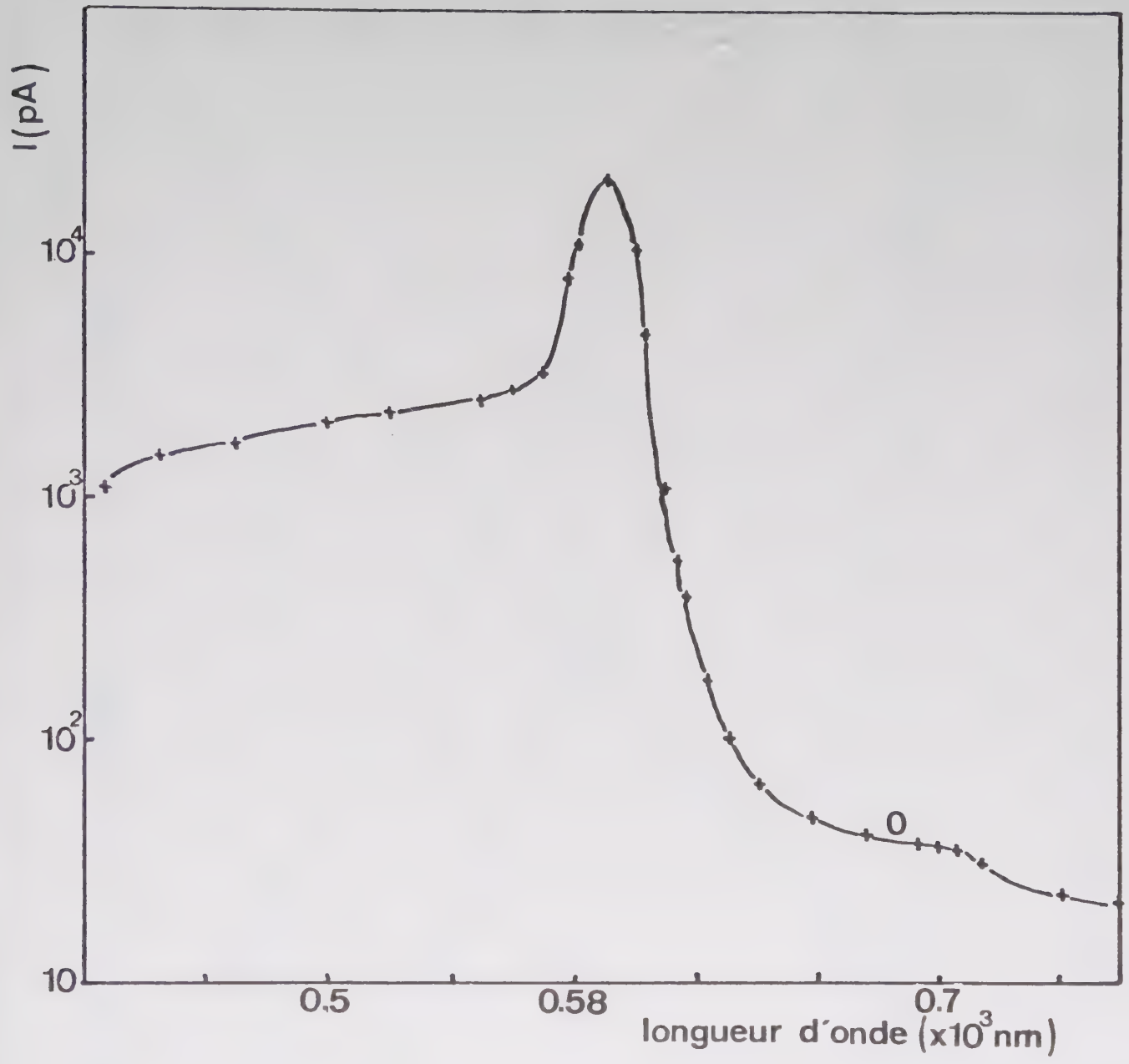


Figure E.1



Pic excitonique à température ambiante.

Figure E.2

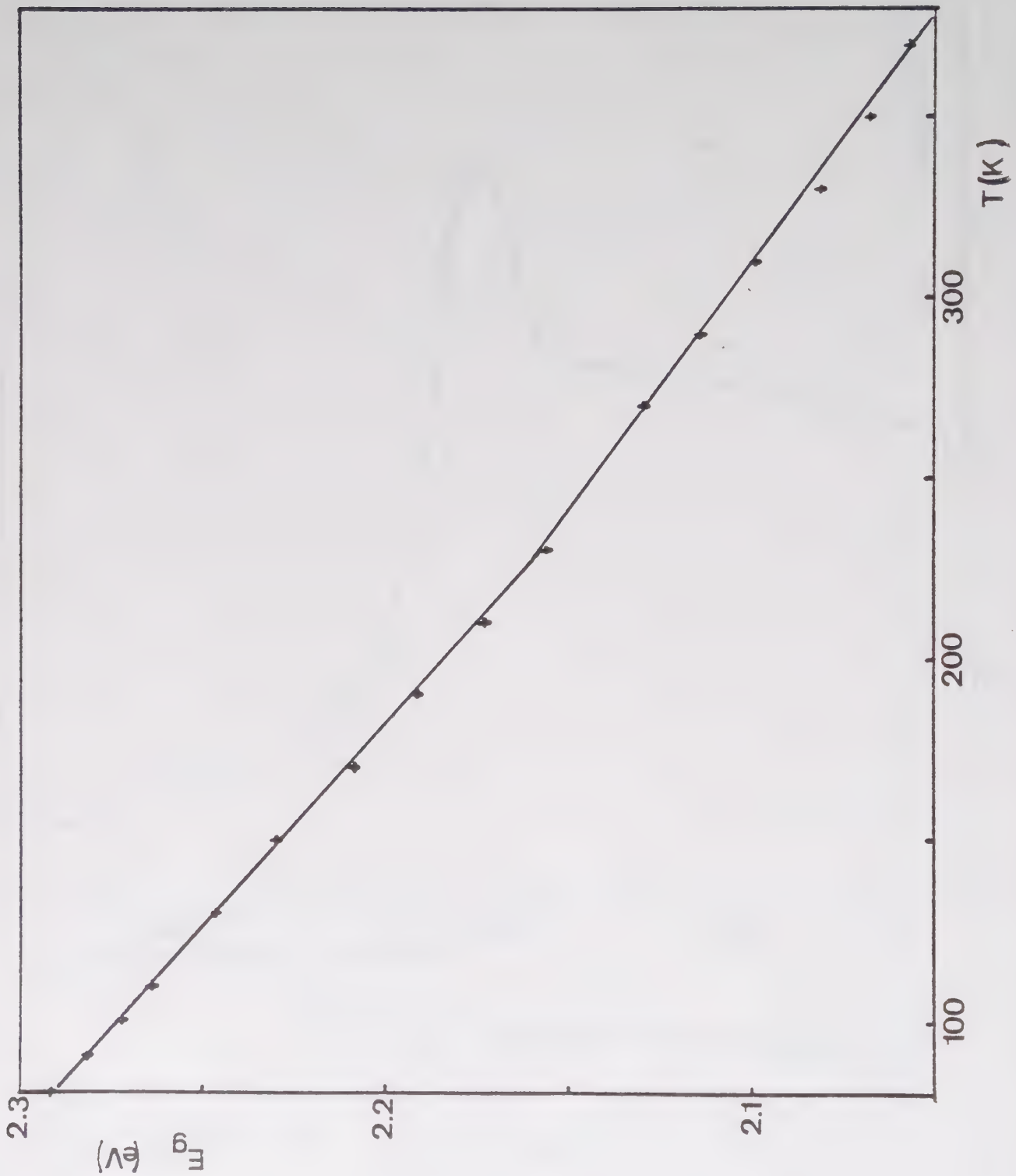


Figure E.3

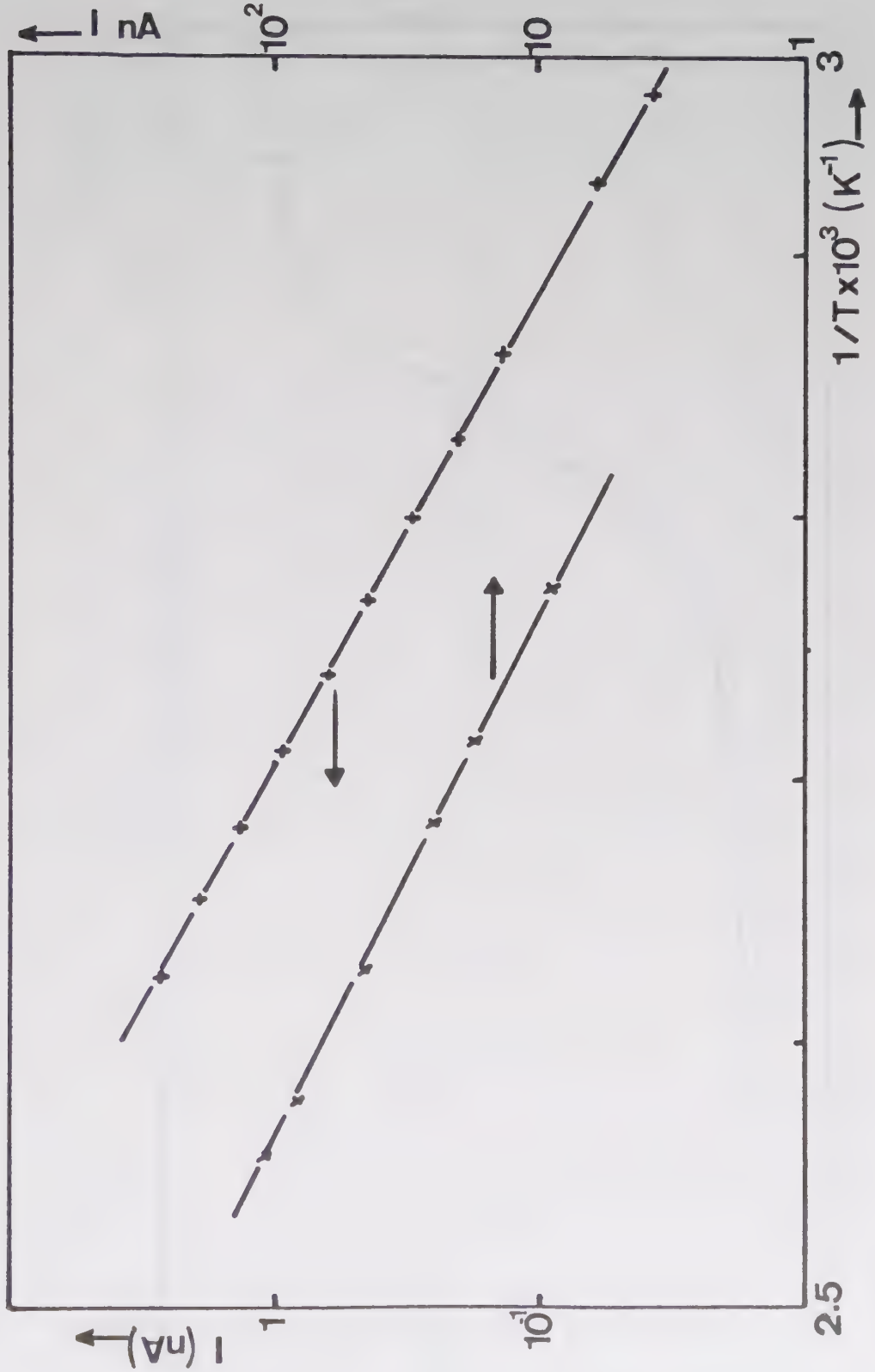


Figure E.4

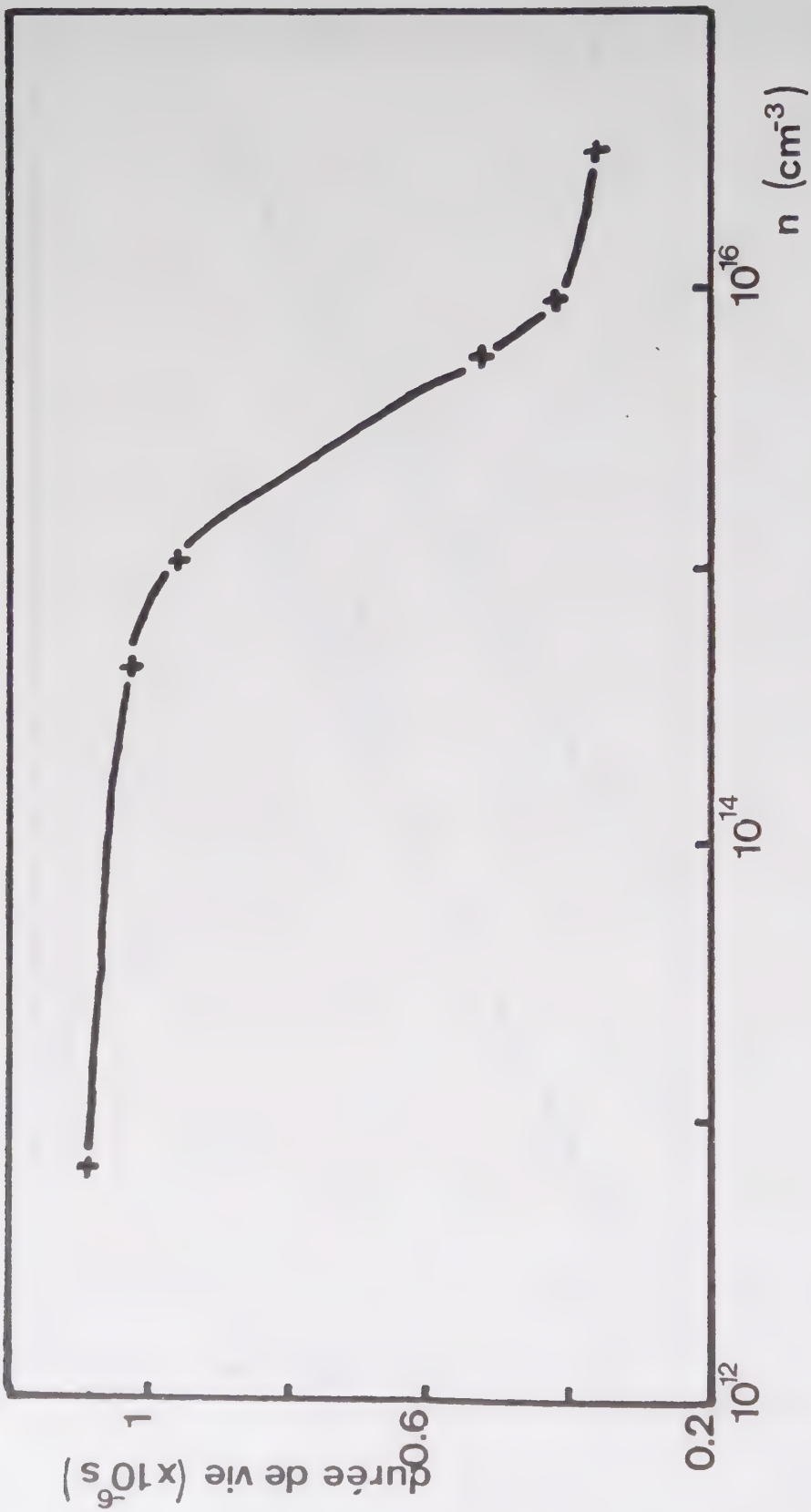


Figure E.5

Température (K)	Longueur d'onde (Å)	Energie (eV)
80	5410	2,292
90	5435	2,282
100	5458	2,272
110	5477	2,264
130	5520	2,246
150	5577	2,223
170	5625	2,204
190	5660	2,191
230	5760	2,153
250	5795	2,140
270	5822	2,130
290	5857	2,117
310	5906	2,100
330	5960	2,080
350	6000	2,067
370	6027	2,057

Tableau E.1

Chapitre F

RESULTATS EXPERIMENTAUX

F.0. INTRODUCTION.

Toutes les manipulations dont nous avons décrit les méthodes sont faites sur des échantillons polarisés sous des champs de 400 à 1000 V/cm. Les résultats ne sont pas reproductibles. Les spectres de courant thermiquement stimulé en particulier présentent des pics dont la hauteur n'est pas reproductible. Même en détection nucléaire où les champs appliqués sont beaucoup plus élevés (~ 10^4 V/cm), les spectres évoluent avec le temps. La figure F.1 montre un exemple d'une telle évolution du spectre d'une source ponctuelle d'Am^{241} sur un échantillon LETI polarisé sous 1000 V. Le pic d'Am^{241} ne se trouve pas à sa position normale (59,6 keV) mais il évolue dans le temps vers cette position. Cette évolution est très lente, le pic passant de 8 keV après 5 minutes de polarisation à 1000 V, à 44,5 keV après 4275 minutes (soit 71 heures 15 minutes).

Au début de cette étude nous avons essayé d'obtenir une reproductibilité des résultats. Au cours de ces essais faits surtout sur les spectres de TSC, nous avons remarqué que la résolution s'améliorait avec le nombre de spectres obtenus les uns à la suite des autres. Nous avons donc pensé à un effet des variations répétées de température entre 80 et 293 K. Les montées et descentes de température sans excitation lumineuse à 80 K n'ont cependant pas donné le résultat escompté. Restait donc l'effet de l'excitation lumineuse.

Nous avons alors soumis l'échantillon à une excitation lumineuse à température ambiante pendant quelques heures. L'effet sur tous les résultats a été très important. Et surtout nous avons pu obtenir une reproductibilité des résultats après un éclairement de longue durée, typiquement 24 heures.

Cet effet, que nous avons décrit dans les références [1] et [2], a été étudié du point de vue de l'importance et de la rapidité, en fonction de plusieurs paramètres : longueur d'onde, intensité et durée de l'excitation lumineuse, valeur du champ électrique appliqué à l'échantillon et face éclairée de l'échantillon.

La stabilité des résultats expérimentaux a été utilisée comme référence de la rapidité de l'effet de l'éclairement.

- La longueur d'onde la plus efficace au niveau de la rapidité est celle qui correspond à la largeur de la Bande Interdite.

- L'effet est d'autant plus rapide que l'intensité de l'éclairement est élevée.

- L'importance de l'effet est liée à la durée de l'excitation avec cependant une valeur de saturation au-dessus de laquelle l'éclairement n'a pratiquement plus d'effet.

- Pour une même intensité et une même durée de l'excitation, l'effet est plus important quand la face de l'électrode positive est éclairée.

- Enfin l'effet augmente avec le champ électrique en étant presque nul en l'absence de champ.

Cette étude de l'effet d'un éclairement montre qu'il est directement lié au nombre de paires électron-trou créées comme le montre la nécessité d'une excitation de longueur d'onde correspondant au gap, de forte intensité et de longue durée. Le grand nombre de paires créées ne suffit cependant pas car la nécessité d'un champ électrique appliqué intense montre que ces paires doivent être dissociées et donc ne pas se recombiner. Enfin l'effet de l'électrode éclairée n'est pas bien compris, à moins que les paires créées à l'électrode positive soient mieux dissociées que quand elles sont créées à l'électrode négative. Ceci conduit à considérer que le champ électrique n'est pas uniforme à l'intérieur de

l'échantillon et par exemple qu'il est plus important à l'électrode positive. C'est ce dont nous discuterons dans le chapitre H.

La non-reproductibilité initiale des résultats de mesure sur HgI_2 n'est cependant pas générale pour tous les échantillons. En particulier la grande majorité des échantillons fabriqués en phase vapeur par oscillation de température au Laboratoire EGG de Santa Barbara (USA) que nous avons obtenus, certains cristaux fabriqués en solution à partir du DMSO au LETI (CEN Grenoble) et certains faits en phase vapeur par oscillation de température à Strasbourg, sont parfaitement stables après un temps relativement court de polarisation. L'éclairement quelles que soient ses caractéristiques (longueur d'onde, intensité, durée) a très peu d'effet sur eux.

Nous allons donner dans les paragraphes suivants, les différents résultats obtenus par les méthodes décrites au chapitre D en indiquant l'effet qu'a l'éclairement sur eux.

F.1. PHOTOCONDUCTIVITE EN LUMIERE VISIBLE.

La mesure du photocourant en fonction de la longueur d'onde excitation a été effectuée soit dans le plan des couches (perpendiculaire à l'axe C), ce qui représente le schéma habituel des manipulations de photoconductivité, soit suivant l'axe C en éclairant l'électrode positive ou négative dans un schéma en sandwich.

F.1.1. Photocourant dans le plan perpendiculaire à l'axe C.

La courbe F.2 montre le pic normal lié aux excitons à 5870 Å (2,11 eV). Dans les hautes énergies, la forte absorption en surface, où la recombinaison est importante, fait diminuer le photocourant. Pour les énergies inférieures à la largeur de la Bande Interdite, non absorbées, le photocourant décroît rapidement. Nous observons cependant un pic de faible amplitude situé à 7100 Å (1,74 eV) qui serait dû à un niveau permis dans la Bande Interdite.

L'éclairement de longue durée, tout en conservant l'allure du spectre, augmente le niveau du photocourant.

F.1.2. Photocourant dans la direction de l'axe C.

Dans cette configuration en sandwich, les électrodes sont en palladium semi-transparent. La courbe du photocourant en fonction de la longueur d'onde de l'excitation tombant perpendiculairement à l'une des électrodes a l'allure décrite dans le paragraphe F.1.1. avec un pic excitonique important.

Dans l'état non stable, avant éclairement, les courbes relevées avec l'excitation de la face positive ou de la face négative présentent cependant des différences notables :

- Le photocourant pour la face positive excitée est nettement supérieur à celui observé pour la face négative excitée quelle que soit la longueur d'onde.

- Le pic excitonique n'est pas à la même position pour les deux cas. Il est plus haut en énergie pour une excitation du côté (+) (5800 Å) que du côté (-) (5900 Å).

- Le rapport courant du pic excitonique sur courant pour les grandes énergies pour une excitation du côté (-) est très supérieur à sa valeur pour une excitation du côté (+).

Dans l'état stable, après un éclairement prolongé, les deux courbes tendent à devenir identiques par :

- Une diminution importante du courant pour une excitation du côté (+) et une augmentation pour une excitation du côté (-) de telle façon à devenir pratiquement équivalent pour les deux côtés.

- La position du pic excitonique reste inchangée pour une excitation du côté (-) (5900 Å), tandis que, pour une excitation du côté (+), le pic se déplace vers 5900 Å tendant à être à la même position des deux côtés.

- Enfin le rapport courant du pic excitonique sur courant pour les grandes énergies augmente notablement pour une excitation du côté positif.

Les figures F.3 et F.4 montrent un exemple de spectre de photoconductivité avant et après éclairement prolongé pour une excitation de l'électrode négative et de l'électrode positive respectivement. Sur ces figures nous observons un pic de photoconductivité extrinsèque (dû à un niveau permis dans la Bande Interdi-

te) de faible amplitude situé à 7100 Å (1,74 eV). Ce niveau a déjà été observé dans le plan perpendiculaire à l'axe C.

En conclusion, l'étude de la photoconductivité en lumière visible montre :

- l'inexistence d'une anisotropie du photocourant ;
- l'effet de l'éclairement prolongé qui tend à uniformiser les échantillons ;
- l'existence d'un niveau permis dans la Bande Interdite situé à 1,74 eV d'une bande et à 0,4 eV de l'autre bande.

F.2. QUENCHING THERMIQUE DE LA PHOTOCONDUCTIVITE.

Quand on relève le photocourant en chauffant l'échantillon à partir de 80 K, nous remarquons une très forte diminution initiale suivie de deux autres. Ces diminutions pourraient être interprétées dans le cas de HgI_2 où le photocourant est dû principalement aux électrons par l'intervention de niveaux de classe II suivant le modèle de Rose décrit dans le paragraphe D.2.2.. Dans le modèle, ces niveaux qui seraient alors dans HgI_2 des pièges à trous (niveaux échangeant principalement avec la Bande de Valence), libèrent des trous, quand la température augmente. Ces trous se recombinent avec des électrons sur les niveaux de classe I. Le nombre d'électrons libres diminue ainsi que le photocourant.

Nous appliquons les formules de Bube, D.2.1 et D.2.2., aux trois décroissances observées. Pour cela nous avons besoin de relever la courbe photocourant-température pour plusieurs intensités d'éclairement. Nous le faisons pour 7 intensités (Fig. F.5). Nous avons besoin aussi de la densité d'états dans la Bande de Valence N_V.

$$N_V = 2\left(\frac{2\pi m_h^{\ddot{}} k}{h^2}\right)^{3/2} T^{3/2}$$

nous prenons la masse effective des trous $m_h^{\ddot{}}$ dans HgI_2 chez Yee [3] qui a fait un calcul de la structure de bande et a donné $m_h^{\ddot{}} = 1,2\ m_o$.

N_V est alors donné par :

$$N_V = 6,3 \times 10^{15}\ T^{3/2}\ cm^{-3}$$

Dans le cas de l'échantillon donné en exemple (Fig. F.5) le photocourant I est relié à la concentration d'électrons libres n par :

$$I = q.\mu_e.\mathcal{E}.S.n$$

où μ_e est la mobilité des électrons, $\mathcal{E}$ le champ électrique appliqué supposé uniforme et S la section de l'échantillon effectivement éclairée (produit de la largeur de l'échantillon et de la profondeur de pénétration des photons).

μ_e, qui est dans ce cas dans le plan perpendiculaire à l'axe C, est donnée par la relation (voir paragraphe C.3) :

$$\mu_e = 65 \left(\frac{T}{300}\right)^{-0,8}$$

où la température T est exprimée en degrés Kelvin.

F.2.1. Maximum du courant, avant la dédroissance, situé vers 200 K.

La courbe $Ln(I) = f(1/T_M)$, où T_M est la température du maximum, est une droite, (courbes c et d de la figure F.6). Nous pouvons alors déterminer par la pente -E/k, l'énergie d'activation E du niveau responsable de la décroissance du photocourant :

$$E = 0,5 \text{ eV}$$

L'ordonnée à l'origine de $Ln(n) = f(1/T)$ nous donne un rapport des sections de capture de trous S_p et d'électrons S_n :

$$S_p/S_n = 7 \ .$$

F.2.2. Maximum du courant, avant la décroissance, situé vers 120 K.

Là aussi la courbe $Ln(I) = f(1/T_M)$ est une droite (courbe b de la figure F.6) dont la pente donne :

$$E = 0,36 \text{ eV}.$$

Nous signalons cependant que dans ce cas, les points sont assez éparpillés et le coefficient de corrélation de la droite est relativement faible (0,91). Ceci peut être dû au fait que la décroissan-

ce du courant serait le résultat d'une suite de niveaux voisins et dont la valeur de l'énergie d'activation trouvée, 0,36 eV, ne serait qu'une moyenne. Cette supposition est confortée par le fait que la décroissance n'est pas rapide. Elle ne se termine que vers 170 K.

L'ordonnée à l'origine de Ln(n) = f(1/T) donne un rapport de sections de capture :

$$S_p/S_n = 2{,}5.10^4 \ .$$

F.2.3. Minimum du courant, correspondant à une fin de décroissance, situé vers 110 K.

La courbe Ln(I) = $f(1/T_m)$ est une droite (courbe a de la figure F.6) dont la pente donne :

$$E = 0{,}21 \text{ eV} \ .$$

L'ordonnée à l'origine de Ln(n) = $f(T/T_m)$ donne un rapport des concentrations de centres de recombinaison N_2 (niveaux de classe I dans le modèle de Rose) et du niveau responsable de la décroissance du courant N_1 (niveau de classe II) :

$$N_2/N_1 = 0{,}14 \ .$$

Maximum du courant avant cette décroissance.

Pour observer ce maximum, nous avons besoin d'intensités lumineuses fortes étant donné qu'il est situé à la limite de la température de l'azote liquide. Nous ne l'observons dans l'exemple de la figure F.5 que pour trois intensités. Pour les autres intensités, plus faibles, le maximum est situé en-dessous de 80 K. Les trois points de la courbe Ln(I) = $f(1/T_M)$ donnés par ces trois intensités nous permettent cependant de voir que l'énergie d'activation est bien 0,21 eV. Et surtout, l'ordonnée à l'origine de la courbe Ln(n) = $f(1/T_M)$ nous donne le rapport des sections de capture :

$$S_p/S_n = 50 \ .$$

F.3. QUENCHING OPTIQUE DE LA PHOTOCONDUCTIVITE.

Nous avons vu comment l'illumination simultanée par une longueur d'onde interbande primaire et une longueur d'onde infrarouge secondaire peut donner un photocourant inférieur à celui qui est donné par l'excitation primaire seule. Dans HgI_2, à température ambiante, l'excitation secondaire, quelle que soit sa longueur d'onde ne fait pas varier le photocourant dû à la lumière interbande.

Cependant à la température de l'azote liquide, le balayage en longueur d'onde croissante à partir du gap fait diminuer fortement (90% de diminution) le photocourant primaire dû à l'excitation interbance, à partir de 7000 Å (1,77 eV). La figure F.7 montre un exemple d'une telle décroissance (Quenching). Cette diminution est suivie d'une autre, de plus faible amplitude, pour une longueur d'onde correspondant au milieu de la bande interdite (1,2 eV).

Le faible niveau de photocourant obtenu permet de faire ressortir des pics de photoconductivité de faible amplitude situés à 1,28 eV, 0,95 et 0,91 eV.

L'appareillage d'Alger ne nous permettant pas d'aller loin en infrarouge, nous avons poursuivi ces manipulations au CNRS Bellevue. Nous avons vu que le quenching principal, qui commence à 1,77 eV, se termine à 0,5 eV où le photocourant augmente et revient à la valeur donnée par l'excitation interbande seule.

Ce seuil de 0,5 eV évolue et est sensible à un éclairement prolongé comme les autres caractéristiques du matériau. Dans l'état stable, après un éclairement prolongé, il se situe à 0,41 eV.

La figure F.8 montre un exemple de l'effet de l'éclairement sur le seuil du quenching.

Si nous considérons le modèle de Rose pour expliquer ce quenching thermique, nous pourrons dire que nous sommes en présence d'un niveau piège à trous, de classe II, situé à 0,5 eV de la Bande de Valence avant éclairement.

En effet avec un tel niveau, une excitation secondaire d'énergie inférieure à 0,5 eV ne ferait pas varier le photocourant primaire. Dès que l'énergie dépasse 0,5 eV, il y a libération de trous préalablement créés par l'excitation primaire et piégés par le niveau. Ce qui va augmenter la recombinaison et donc réduire le nombre d'électrons responsables du photocourant.

Quand l'énergie de l'excitation secondaire augmente encore et arrive à 1,77 eV, des électrons sont excités directement du niveau vers la Bande de Conduction. L'effet de cette excitation peut dépasser celui du quenching et nous observons une remontée du courant vers sa valeur d'avant quenching.

La nécessité d'une basse température peut s'expliquer par le fait que le niveau doit être rempli de trous pour que l'effet de la libération par la radiation secondaire et donc le quenching soient importants. Ce remplissage du niveau par les trous peut être obtenu à basse température où la probabilité de libération thermique est faible. Un trou piégé ainsi, ne sera pas libéré thermiquement.

Cette manipulation de quenching nous a permis de mettre en évidence un certain nombre [4] de niveaux très profonds situés près du milieu de la Bande Interdite.

F.4. COURANT THERMIQUEMENT STIMULE (TSC).

Les conditions expérimentales d'obtention des spectres ont été maintenues constantes pour tous les échantillons quelle que soit leur origine. Ces conditions ont été :

- champ électrique appliqué : 400 V/cm ;
- excitation lumineuse à 80 K pendant 5 minutes à l'aide du monochromateur calé à 5400 Å (correspondant à la largeur de la Bande Interdite à 80 K) ;
- vitesse de montée en température : 0,4 K/sec.

Nous ne les rappellerons dans la suite que si l'une d'entre elles varie.

De toutes les manipulations faites, le courant thermiquement stimulé s'est avéré le plus sensible aux conditions auxquelles a été soumis l'échantillon : éclairement prolongé, augmentation du champ appliqué ... (voir réfs [1] et [4]).

Cette sensibilité alliée à la rapidité de réalisation des spectres (5 minutes de descente en température jusqu'à 80 K, 5 minutes d'excitation à 80 K et 10 minutes de chauffage jusqu'à la température ambiante) a fait que la manipulation de TSC a constitué la base de la présente étude.

Tous les cristaux que nous avons obtenus quelle que soit leur origine, ont été examinés en TSC.

Le grand nombre de spectres réalisés nous permet de donner des résultats qui peuvent être généralisés à tous les cristaux HgI_2.

F.4.1. Spectres des échantillons sensibles à un éclairement prolongé.

Ces échantillons proviennent dans leur grande majorité du LETI de Grenoble. D'autres cependant proviennent de EGG ou de Strasbourg.

F.4.1.1. Spectres avant éclairement.

Les spectres sont semblables pour tous ces échantillons. Ils sont constitués de deux pics d'amplitude importante situés à 110 K et à 200 K. Ces pics sont parfois accompagnés d'autres de très faible amplitude. La figure F.9 montre un exemple d'un tel spectre réalisé sur un échantillon LETI. Les énergies d'activation des niveaux observés à 110 et 200 K sont égales à 0,21 et 0,49 eV respectivement.

Un tel spectre a déjà été trouvé dans la littérature [5 à 7] et a donné lieu à diverses interprétations sur la pureté des cristaux déterminé par le nombre peu élevé de pics. Nous allons voir que ce spectre n'est que transitoire. Il évolue avec le temps et cette évolution vers un état stable est accélérée par un éclairement interbande prolongé.

F.4.1.2. Spectres après éclairement.

Les spectres réalisés après un éclairement prolongé (~ 24 heures) sont très différents des précédents. De nouveaux pics à 100, 125, 140, 156, 170 et 185 K environ apparaissent ou augmentent en amplitude (s'ils étaient à peine visibles avant éclairement). L'amplitude de l'ensemble du spectre est nettement augmentée. Un exemple de spectre est montré sur la figure F.10 où un rapport 10 a été introduit entre les deux spectres avant et après éclairement pour tenir compte de l'augmentation de l'amplitude.

Le fait le plus important cependant est que le spectre est maintenant centré sur le pic à 170 K dont l'amplitude est largement supérieure à celle des autres. Parallèlement à ceci, le pic à 200 K a diminué jusqu'à disparaître presque complètement. L'amplitude de la diminution du pic à 200 K et de l'augmentation du pic à 170 K est directement liée à l'importance de l'éclairement (intensité, durée).

Les niveaux d'énergie correspondant aux 8 pics observés (voir figure F.11), déterminés par la méthode numérique de déconvolution décrite au paragraphe D.3., sont donnés par :

T_{MAX} (K)	99	109	121	138	153	168	186	203
E (eV)	0,16	0,28	0,32	0,35	0,40	0,45	0,51	0,50

F.4.2. Spectres des échantillons stables sans éclairement.

Certains cristaux provenant du LETI et de Strasbourg et la majorité des cristaux que nous avons obtenus de EGG sont stables sans éclairement. Ils possèdent cependant une polarisation dans le sens où les spectres nucléaires ne sont pas étalés dès la mise sous tension. Ils se stabilisent rapidement et donnent un spectre nucléaire normal. Les termes "étalé" et "normal" seront précisés au paragraphe suivant.

Les figures F.12, F.13 et F.14 montrent des exemples de spectres TSC obtenus sur de tels cristaux provenant respectivement du LETI (cristal 7), de EGG (cristal S8-10) et de Strasbourg (cristal 78). Nous remarquons la grande analogie entre ces spectres, ayant les mêmes pics et centrés tous sur le pic à 170 K, et entre ces spectres et ceux des figures F.10 et F.11 obtenus après éclairement.

L'intérêt de cette étude est de présenter un spectre de TSC assez général dont on peut dire qu'il est typique du matériau HgI_2 quelle que soit la méthode de préparation. C'est ce que nous sommes arrivés à obtenir pour des cristaux provenant de trois laboratoires et préparés par les deux méthodes de croissance de HgI_2.

Afin de comparer les résultats du courant thermiquement stimulé avec ceux des autres manipulations en particulier le quenching thermique de la photoconductivité, pour lequel les résultats ont été analysés en considérant le modèle conçu par Rose et quantifié par Bube, nous analyserons le spectre général du TSC, par exemple celui de la figure F.11 dont les niveaux ont été déterminés par la méthode numérique (paragraphe précédent), par la méthode décrite par Bube (paragraphe D.3.3.). Dans cette méthode, le niveau est déterminé par l'intermédiaire de la conductivité au maximum du pic σ_M :

$$E = kT_M \, Ln \left(\frac{N_{C,V} \cdot q \cdot \mu_{n,p}}{\sigma_M} \right)$$

Nous considérons les deux cas : piège à électrons ou piège à trous. Nous avons :

$$N_C = 1{,}22.10^{15} \; T^{3/2} \; (cm^{-3})$$
$$N_V = 6{,}34.10^{15} \; T^{3/2} \; (cm^{-3})$$

où les masses effectives des électrons et des trous ont été prises égales à 0,4 m_o et 1,2 m_o d'après Yee [3]. N_C et N_V sont les densités d'états dans les Bandes de Conduction et de Valence respectivement. Les mobilités des électrons μ_n et des trous μ_p sont données au paragraphe B.3.4..

La section efficace S de capture d'électrons ou de trous est donnée par :

$$S = \frac{\beta E}{k\ AC\ T_M^4} \exp \frac{E}{kT_M}$$

où $C = 5{,}8.10^5$; $\beta = 0{,}4$ et A est donnée par : $N_{C,V} = A\ T^{3/2}$.

Le tableau suivant donne les niveaux d'énergie E et les sections de capture S dans les deux cas piège à électrons ou piège à trous.

	Piège à électrons		Piège à trous	
T_{MAX} (K)	E (eV)	S (cm^2)	E (eV)	S (cm^2)
99	0,24	$1{,}95.10^{-13}$	0,23	$2{,}83.10^{-14}$
109	0,27	$3{,}1\ .10^{-12}$	0,29	$6{,}62.10^{-14}$
121	0,32	$1{,}3\ .10^{-13}$	0,31	$2{,}2\ .10^{-14}$
138	0,39	$1{,}86.10^{-12}$	0,36	$1{,}13.10^{-14}$
153	0,40	$4{,}6\ .10^{-14}$	0,38	$4{,}6\ .10^{-15}$
168	0,43	$1{,}8\ .10^{-14}$	0,41	$1{,}72.10^{-15}$
186	0,51	$1{,}17.10^{-13}$	0,49	$9{,}74.10^{-15}$
203	0,53	$1{,}8\ .10^{-14}$	0,50	$1{,}37.10^{-15}$

F.4.3. Niveaux particuliers.

Certains cristaux présentent en plus des niveaux déjà cités, d'autres correspondent à des pics à température élevée supérieure à 230 K.

Les premiers cristaux du LETI et ceux de Strasbourg présentent cette particularité. Le cristal LETI 1 présente un pic à 252 K (Fig. F.15) et le cristal Strasbourg 76 un à 275 K.

Ces cristaux avaient la particularité d'avoir un manque d'iode. Les cristaux suivants du LETI qui avaient été préparés en présence d'un excès d'iode, ne possèdent aucun pic supérieur à 210 K. Les cristaux EGG préparés eux aussi en présence d'un excès d'iode ne présentent pas de pic à haute température. Ces niveaux particuliers peuvent donc être attribués à un manque d'iode.

Dans la littérature, seuls Bube [8] et Martin [9] ont trouvé des pics à haute tempéraure ; Bube : deux pics à 267 et 293 K avec des niveaux à 0,67 et 0,77 eV et Martin : un pic à 280 K avec un niveau à 1,05 eV.

F.4.4. Conclusion.

Du fait de l'instabilité du matériau HgI_2 due à une évolution très lente, nous trouvons, dans la littérature, un nombre important de spectres publiés cependant très différents les uns des autres. Le tableau F.1 montre quelques niveaux publiés. Nous remarquons que Bube et Gelbart exclus, les autres auteurs n'ont trouvé que très peu de niveaux. Leurs échantillons étaient-ils donc plus purs ? Nous ne le pensons pas. Nous supposons plutôt que leurs échantillons n'avaient pas atteint le stade de stabilité comme nous l'avons montré dans cette étude où certains de nos échantillons ne présentaient que peu de niveaux avant la stabilité.

Quand les échantillons atteignent l'état stable, les spectres de TSC sont équivalents quelle que soit la provenance des cristaux : même nombre de pics, même amplitude relative. L'allure des spectres est indépendante de la préparation des échantillons (clivage brut, clivage et etching, polissage ...) et des contacts déposés (laque carbone, aquadag, palladium). Nous pouvons dire que les 8 niveaux que nous avons trouvés sont caractéristiques du matériau HgI_2. Bube a trouvé 4 de ces niveaux et Gelbart, 7.

Afin de comparer nos résultats avec ceux de Bube, le tableau F.1 montre les niveaux, que nous avons trouvés, analysés par la méthode de Bube. Nous remarquons l'excellente corrélation entre les 4 niveaux de Bube et les nôtres.

En plus des 8 niveaux caractéristiques, d'autres niveaux à plus haute température ont été trouvés. Ces niveaux ont pu être éliminés avec un excès d'iode.

F.5. SPECTRES NUCLEAIRES.

F.5.1. Avant éclairement.

Dès la mise sous tension (en général 100 V), le spectre d'une source ^{241}Am présente un pic situé vers 5 keV.

Avec le temps ou l'augmentation de la tension appliquée, la position de ce pic se décale vers les plus grandes énergies et le spectre s'élargit. La vitesse de cette évolution diminue avec le temps. Elle est très rapide pour les cristaux qui présentent un spectre de TSC normal (c'est-à-dire centré sur le pic à 170 K). Le spectre nucléaire de ces cristaux a la largeur attendue et le pic de l'^{241}Am est à 60 keV pour des tensions faibles (100 à 500 V).

La figure F.16 montre l'évolution très lente d'un échantillon du cristal LETI 13. Nous remarquons que après 16 heures à 1200 V, le pic de l'^{241}Am n'est toujours pas à 60 keV.

F.5.2. Après éclairement.

Les échantillons dont le spectre ne s'étale pas après l'application d'une tension suffisamment élevée (1000 à 1300 V), sont éclairés ensuite. L'effet de l'éclairement est important. Les échantillons présentent des spectres étalés où par exemple le pic ^{241}Am est à 59,6 keV. La figure F.16 montre le spectre de l'^{241}Am du LETI 13 à 1200 V après éclairement.

F.5.3. Résultats obtenus en détection nucléaire.

Les figures F.17 et F.18 montrent les résultats obtenus sur des échantillons EGG que nous avons obtenus. La résolution est de 3 keV à 59,6 keV (^{241}Am, Fig. F.17a) et de 7 keV à 122 keV (^{57}Co, Fig. F.17b). Les résultats sont bien meilleurs à faibles énergies (inférieures à 30 keV) pour lesquelles les pics sont symétriques. Les résolutions sont de 800 eV à 5,9 keV (^{55}Fe, Fig. 18a) et de 1,3 keV à 22,2 keV (^{109}Cd, raie K de l'Ag, Fig. F.18b). Ces cristaux fonctionnent correctement en spectrométrie X pour des tensions appliquées faibles. La figure 18c montre les raies X_K du Mn (5,9 keV) et du Nb (16,6 et 18,6 keV). Ces résultats ont été obtenus avec des surfaces relativement grandes : 1,2 cm^2.

Pour les échantillons LETI, les meilleurs résultats (Figs F.19, F.20, F.21) donnent une résolution de 2,3 keV à 59,6 keV (^{241}Am), de 6 keV à 122 keV (^{57}Co) et de 45 keV à 662 keV (^{137}Cs).

Il est difficile de comparer des résultats obtenus dans des conditions très différentes. La résolution dépend en effet énormément des surfaces de détecteur et de la collimation des sources. Nous pouvons cependant avoir une idée des résultats que nous avons obtenus d'une part avec les meilleurs publiés actuellement [14] et d'autre part aux résultats moyens donnés en référence [13].

Le tableau suivant présente ces résultats (comparés du point de vue de la résolution) :

Source	Meilleurs résultats	Résultats moyens	Nos résultats
^{241}Am 59,6 keV	1,2 keV collimaté	3,4 keV collimaté	2,3 keV non collimaté
^{137}Cs 662 keV	4,5 keV collimaté	40 keV collimaté	45 keV non collimaté

Nous constatons que nos résultats pour des sources non collimatées sont équivalents aux résultats moyens obtenus avec des sources collimatées. Ceci situe nos résultats entre les meilleurs et les moyens.

Si nous comparons nos résultats obtenus avec une surface de 20 mm^2 avec les meilleurs obtenus sur CdTe (1,7 keV pour l'^{241}Am et une surface de 1 mm^2 [15] et 2,3 keV pour le ^{137}Cs et une surface de 80 mm^2 [16]), nous constatons que la résolution est meilleure que celles obtenues sur les meilleurs détecteurs CdTe dans le domaine de l'^{241}Am. Les performances sont cependant moindres pour les hautes énergies telles que celle du ^{137}Cs. Ceci rejoint la conclusion de Scharager et ses co-auteurs [13] sur la comparaison entre HgI_2 et CdTe.

BIBLIOGRAPHIE

[1] T. MOHAMMED-BRAHIM, Rapport Interne CEA (1979).

[2] A. FRIANT, J. MELLET, C. SALIOU et T. MOHAMMED-BRAHIM, IEEE Trans. Nucl. Sci. NS27, 281 (1980).

[3] J.H. YEE, J.W. SHEROMAN et G.A. ARMANTROUT, IEEE Trans. Nucl. Sci. NS23, 117 (1976).

[4] T. MOHAMMED-BRAHIM, Phys. Stat. Sol. (a) 65, K1 (1981).

[5] R. STUCK, J.C. MULLER, J.P. PONPON, C. SCHARAGER, C. SCHAWB et P. SIFFERT, J. Appl. Phys. 45, 1545 (1976).

[6] J.C. MULLER, A. FRIANT, P. SIFFERT, International Workshop on HgI_2 and CdTe Nuclear Detectors, Jerusalem Juin 1977.

[7] C. DE BLASI, S. GALASSINI, C. MANFREDOTTI, G. MICOCCI, L. RUGGIERO et A. TEPORE, Nucl. Inst. Meth. 150, 103 (1978).

[8] R.H. BUBE, Phys. Rev. 106, 703 (1957).

[9] G.M. MARTIN, N.T. PHUOC et E. FABRE, Proc. Workshop on HgI_2, Strasbourg (1975).

[10] J. SAURA, Thèse, Université de Cuyo (Bresil).

[11] S.B. HYDER, J. Appl. Phys. 48, 313 (1977).

[12] U. GELBART, Y. YACOBY, I. BEINGLASS et A. HOLZER, IEEE Trans. Nucl. Sci. NS24, 135 (1977).

[13] C. SCHARAGER, P. SIFFERT, A. HOLZER et M. SCHIEBER, IEEE Trans. Nucl. Sci. NS27, 276 (1980).

[14] M. SCHIEBER, I. BEINGLASS, G. DISHON, A. HOLZER et G. YARON, Nucl. Inst. Meth. 150, 71 (1978).

[15] A.J. DABROWSKI, J. CHWASZCZEWKA, J.I. WANCZYK, R. TRIBOULET et Y. MARFAING, Rev. Phys. Appl. 12, 297 (1977).

[16] F.V. WALD et G. ENTINE, Nucl. Inst. Meth. 150, 13 (1978)..

Manuscrit reçu le 29 avril 1982

FIGURES

F. 1 : Evolution du spectre ^{241}Am sur un échantillon LETI à 1000 V après 5' (position à 8 keV) (a) et après 17 h 15' (position à 44,5 keV) (b).

F. 2 : Spectre de photoconductivité dans le plan perpendiculaire à l'axe C.

F. 3 : Spectre de photoconductivité avant (a) et après (b) éclairement prolongé : côté électrode négative.

F. 4 : Spectre de photoconductivité avant (a) et après (b) éclairement prolongé : côté électrode positive.

F. 5 : Courbes photocourant-température pour 7 intensités d'excitation.

F. 6 : Droites logarithmes du photocourant en fonction de l'inverse de la température :
a : • fin de la diminution du courant (vers 110 K)
b : + maximum du courant (vers 120 K)
c et d : × maximum du courant (vers 200 K).

F. 7 : Quenching optique entre 0,7 et 1,6 µm.

F. 8 : Variation du seuil de quenching avec l'éclairement prolongé : (a) avant éclairement ; (b) après éclairement.

F. 9 : Spectre de TSC d'un échantillon LETI dans l'état non stable.

F.10 : Spectre de TSC d'un échantillon LETI avant et après éclairement prolongé.

F.11 : Niveaux d'énergie obtenus par la méthode numérique de la déconvolution.

F.12 : Spectre de TSC d'un échantillon LETI stable avant éclairement prolongé.

F.13 : Spectre de TSC d'un échantillon EGG.

F.14 : Spectre de TSC d'un échantillon de Strasbourg.

F.15 : Spectre de TSC d'un échantillon LETI ayant un manque d'iode.

F.16 : Evolution du spectre ^{241}Am d'un échantillon LETI avec le temps et la tension appliquée.

F.17 : Meilleurs spectres ^{241}Am (a) et ^{57}Co (b) pour les échantillons EGG.

F.18 : Spectres à faibles énergies pour les échantillons EGG : ^{55}Fe (a), ^{109}Cd (b) et ^{55}Fe + ^{93}Nb (c).

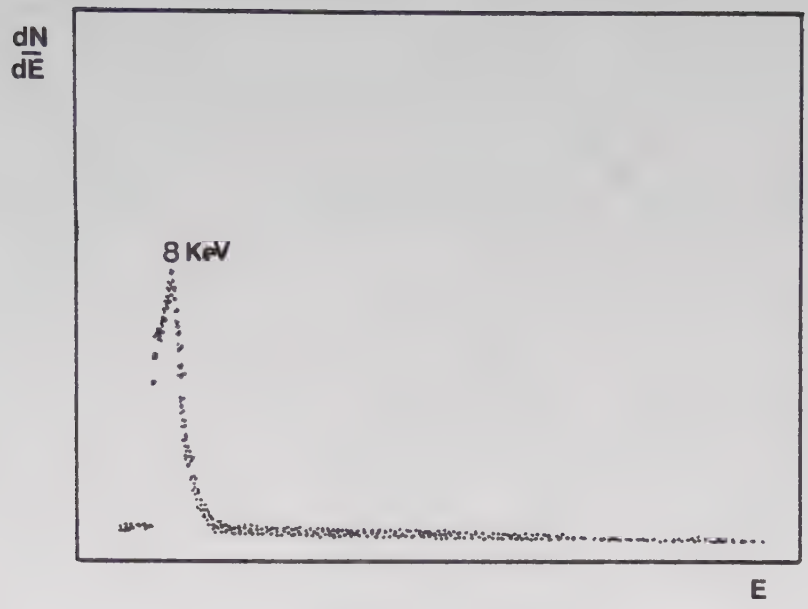
F.19 : Meilleur spectre ^{241}Am pour les échantillons LETI.

F.20 : Meilleur spectre ^{57}Co pour les échantillons LETI.

F.21 : Meilleur spectre ^{137}Cs pour les échantillons LETI.

TABLEAU

F.1 : Niveaux d'énergie obtenus par TSC dans la littérature.



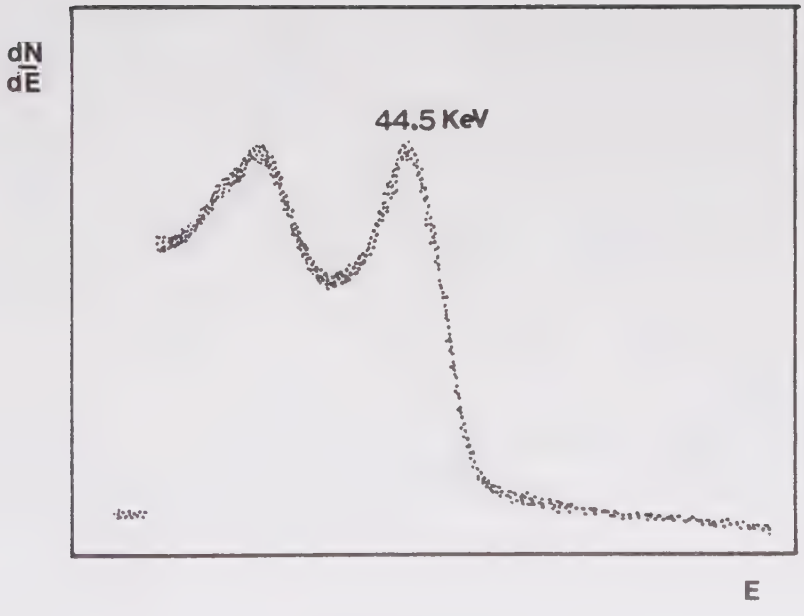


Figure F.1

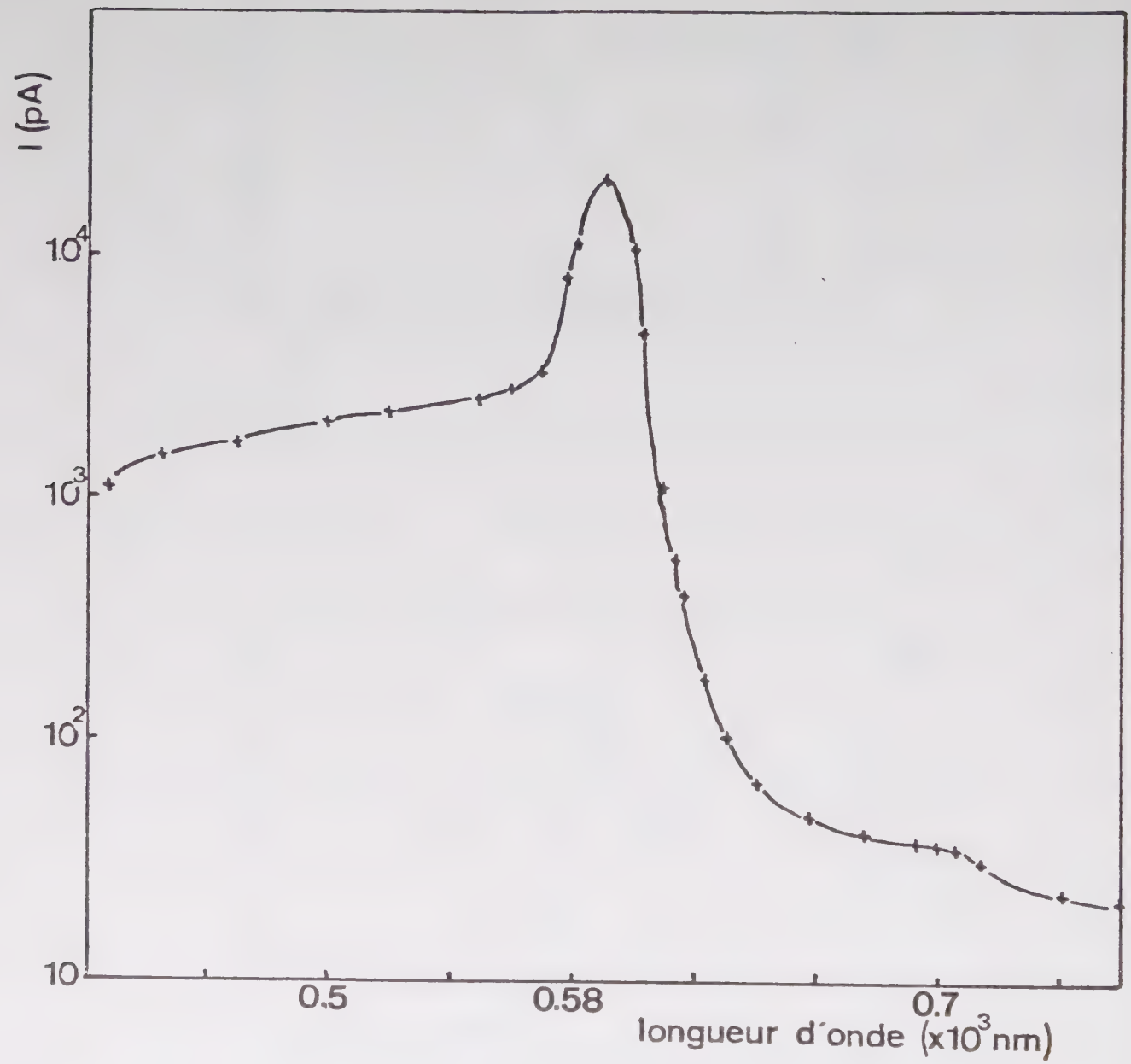


Figure F.2

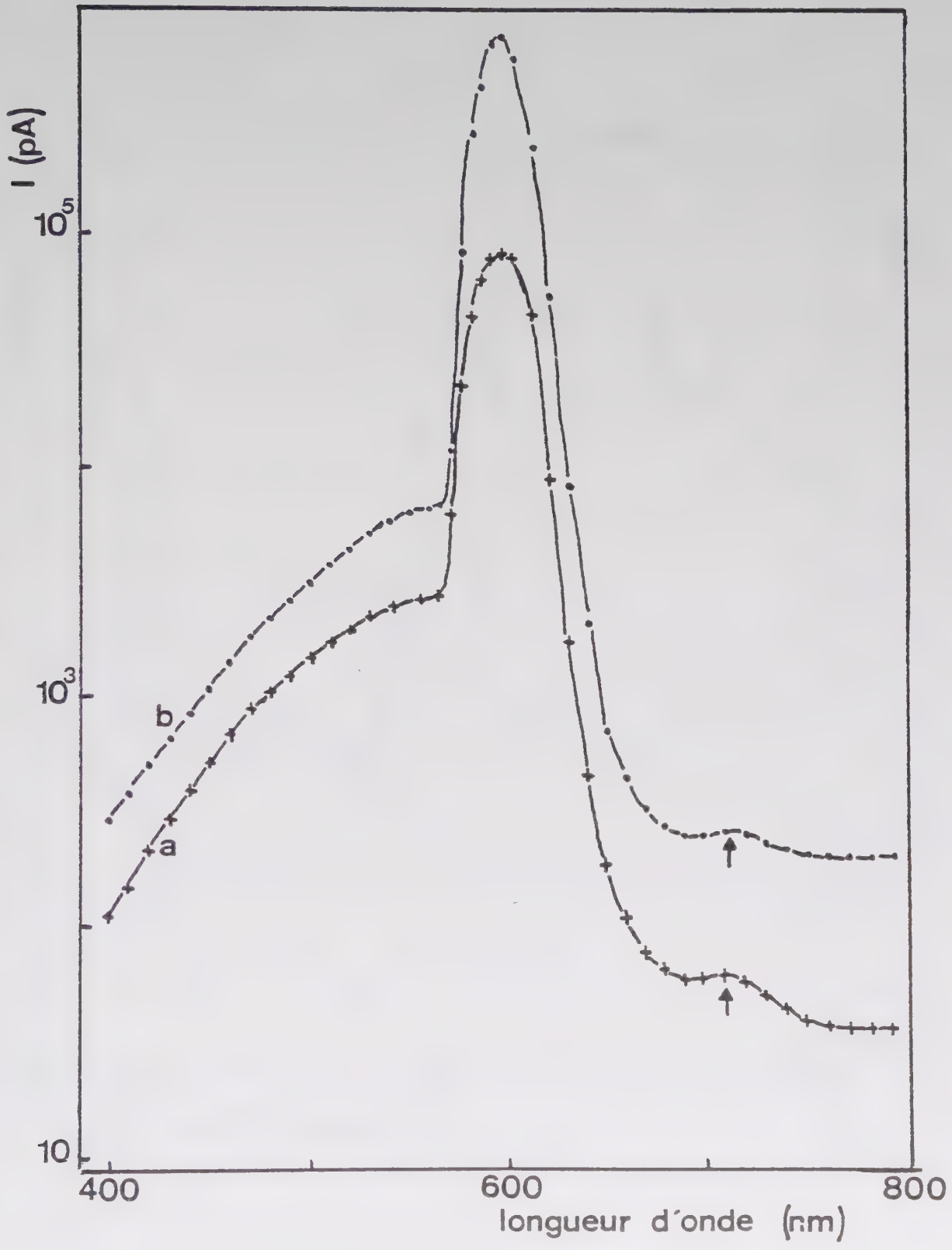


Figure F.3

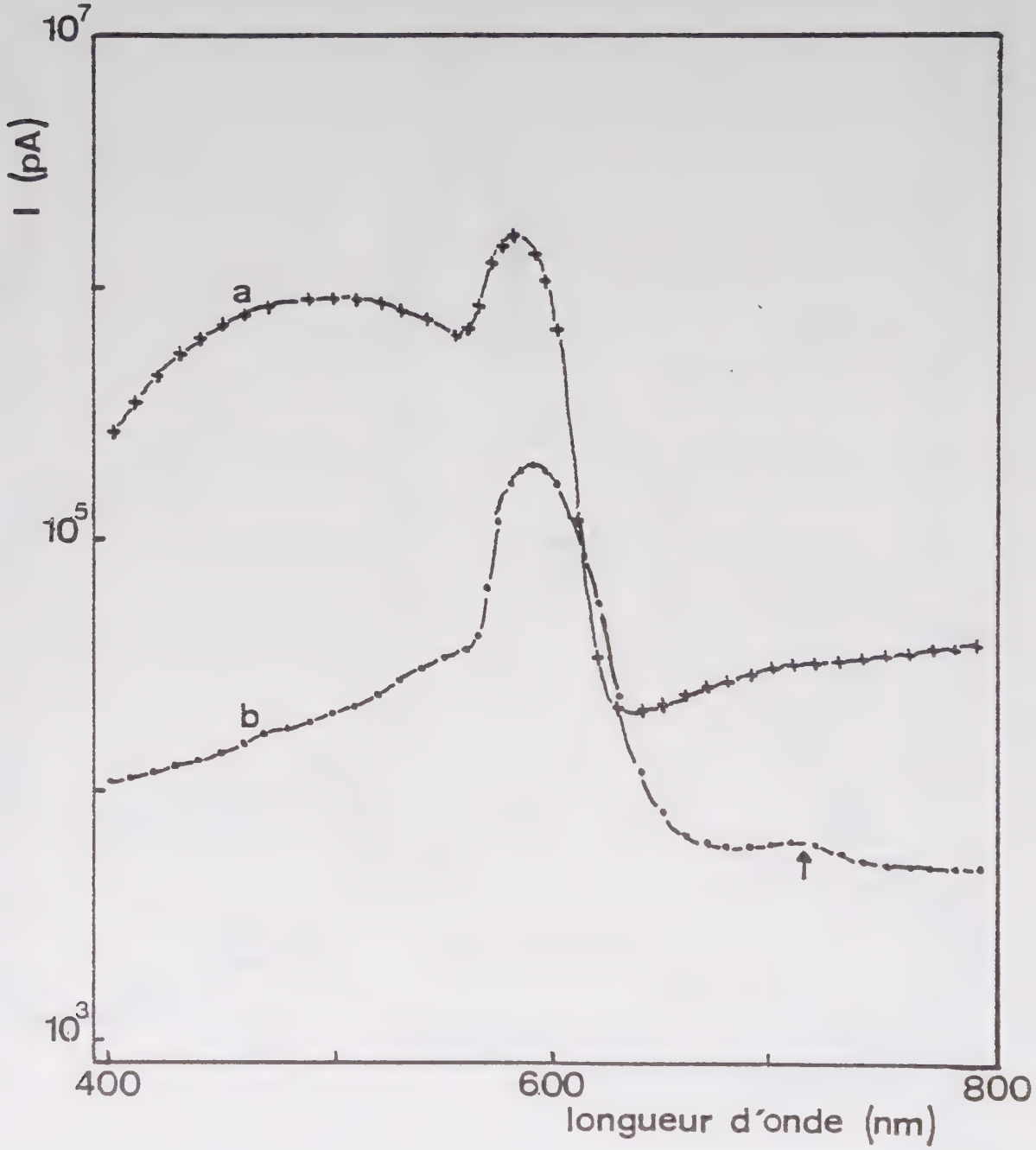


Figure F.4

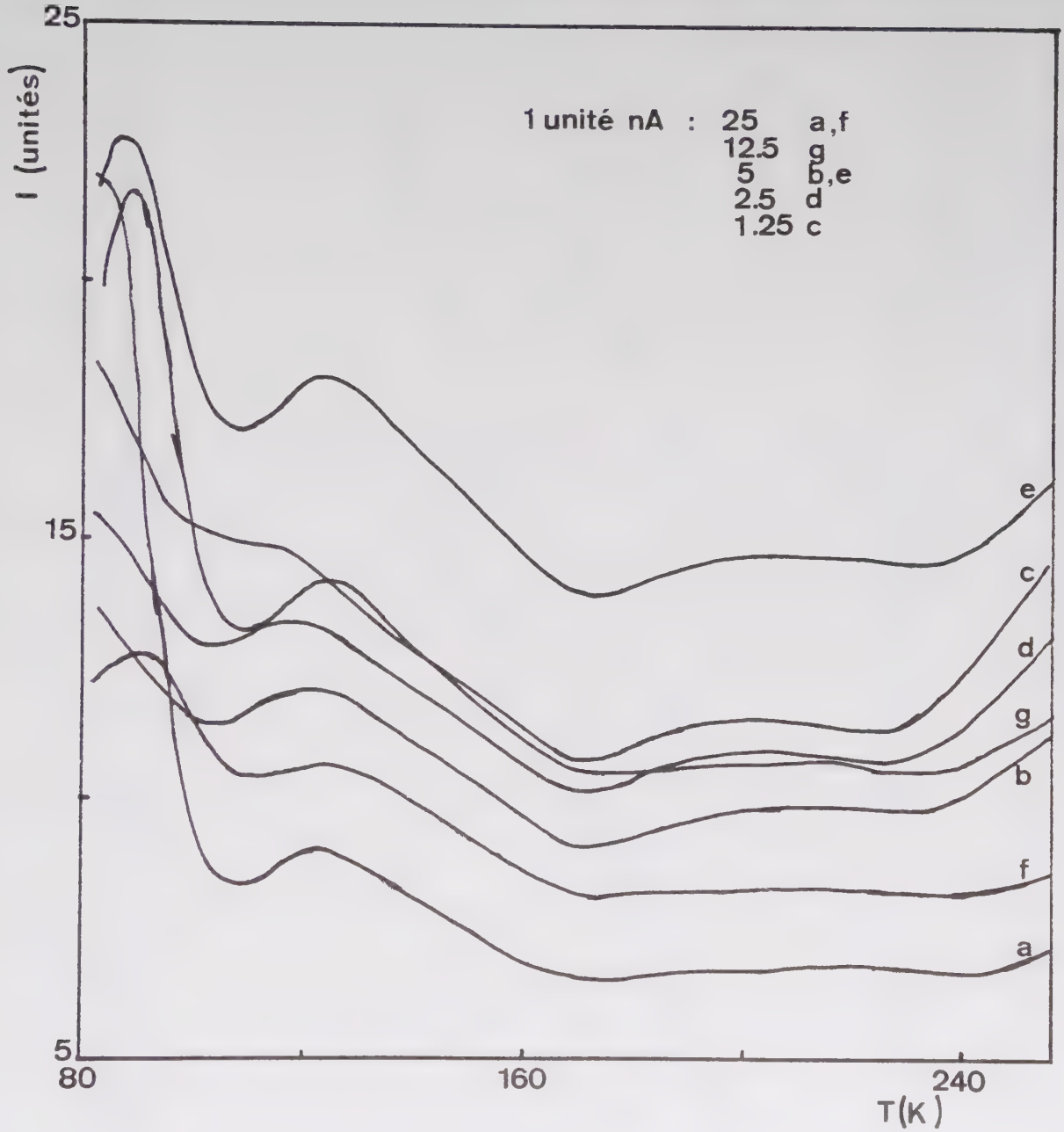

25
15
5
I (unités)
1 unité nA : 25 a,f
12.5 g
5 b,e
2.5 d
1.25 c
e
c
d
g
b
f
a
80
160
240
T(K)

Figure F.5

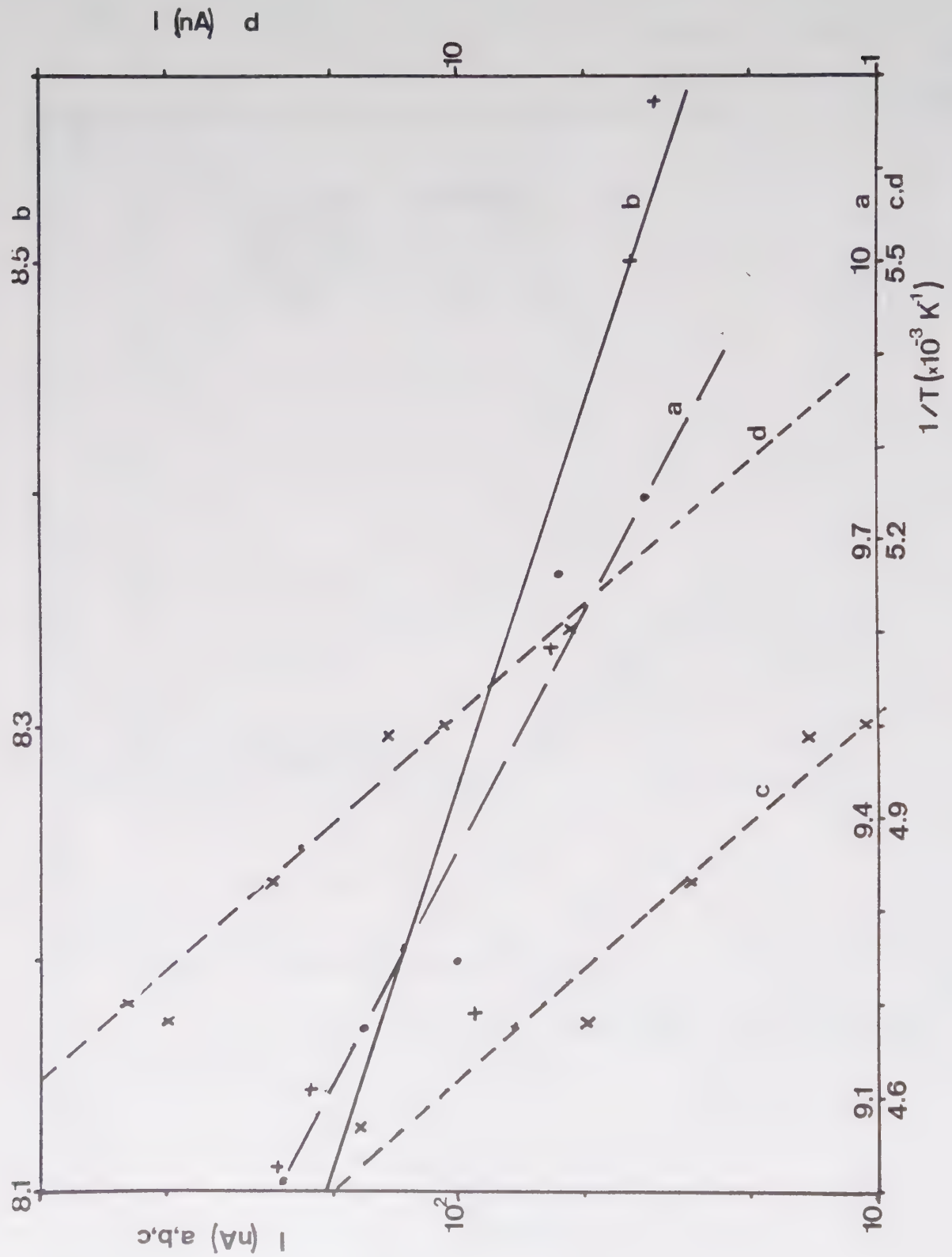

I (nA) d
10
1
8.5 b
10 a
5.5 c,d
1/T (x10^{-3} K^{-1})
b
a
d
c
8.3
9.7
5.2
9.4
4.9
9.1
4.6
8.1
10
I (nA) a,b,c
10^2

Figure F.6

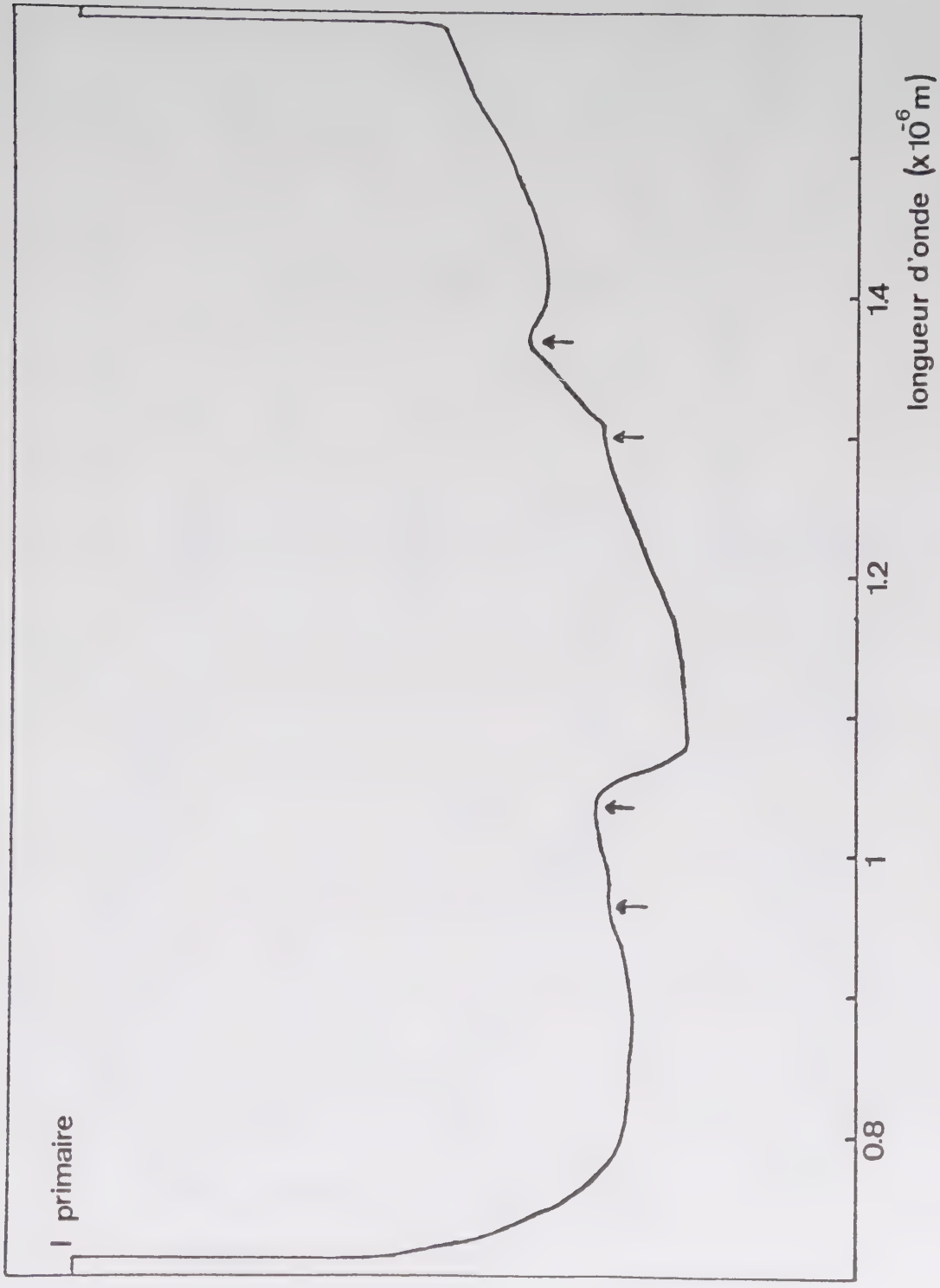
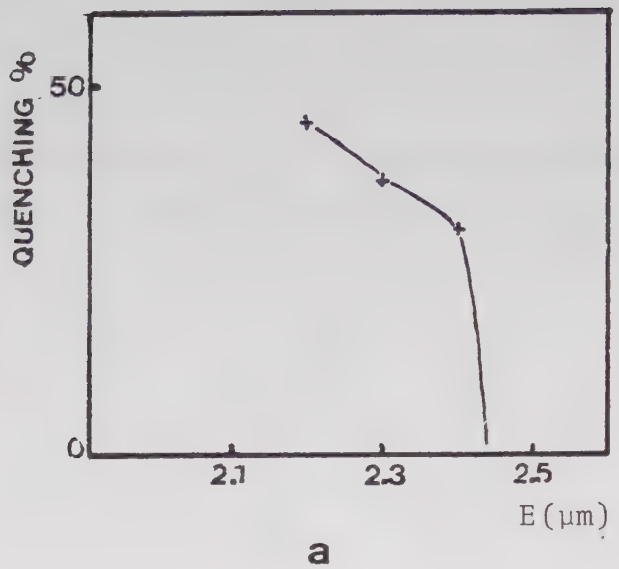
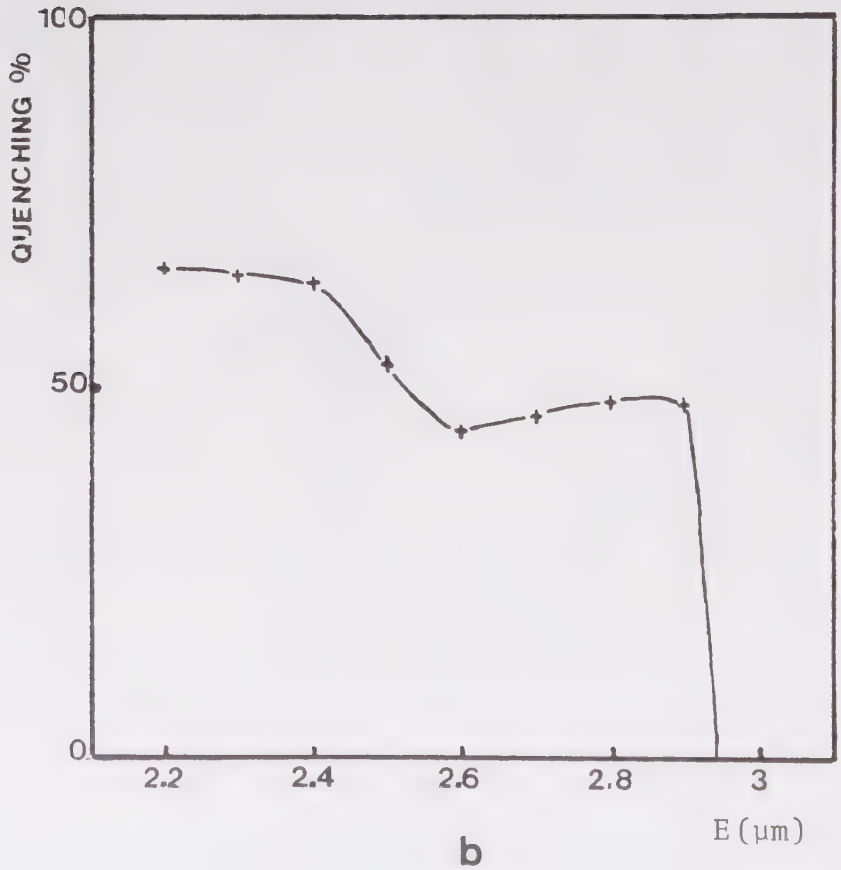


Figure F.7



a



b

Figure F.8

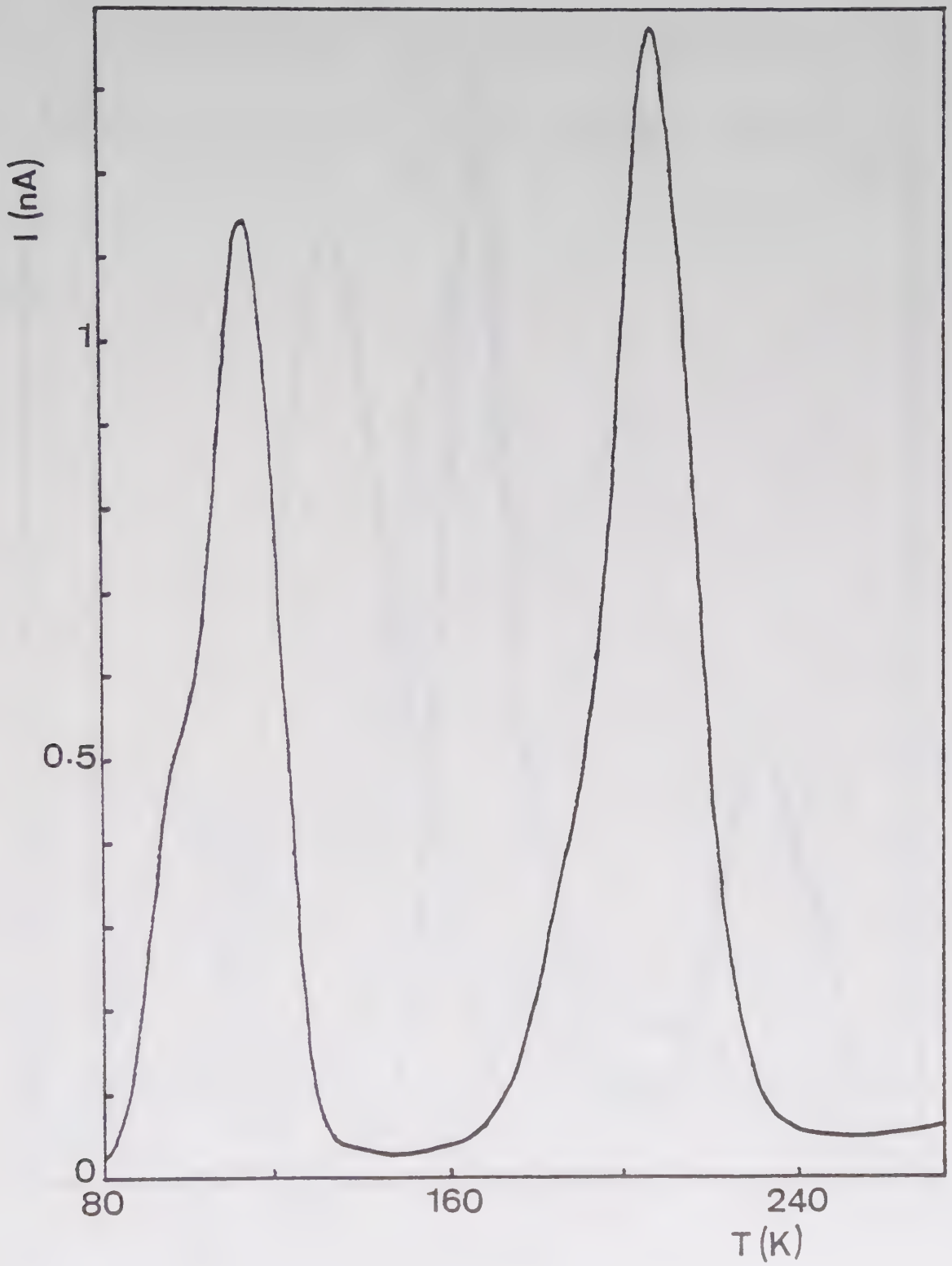


Figure F.9

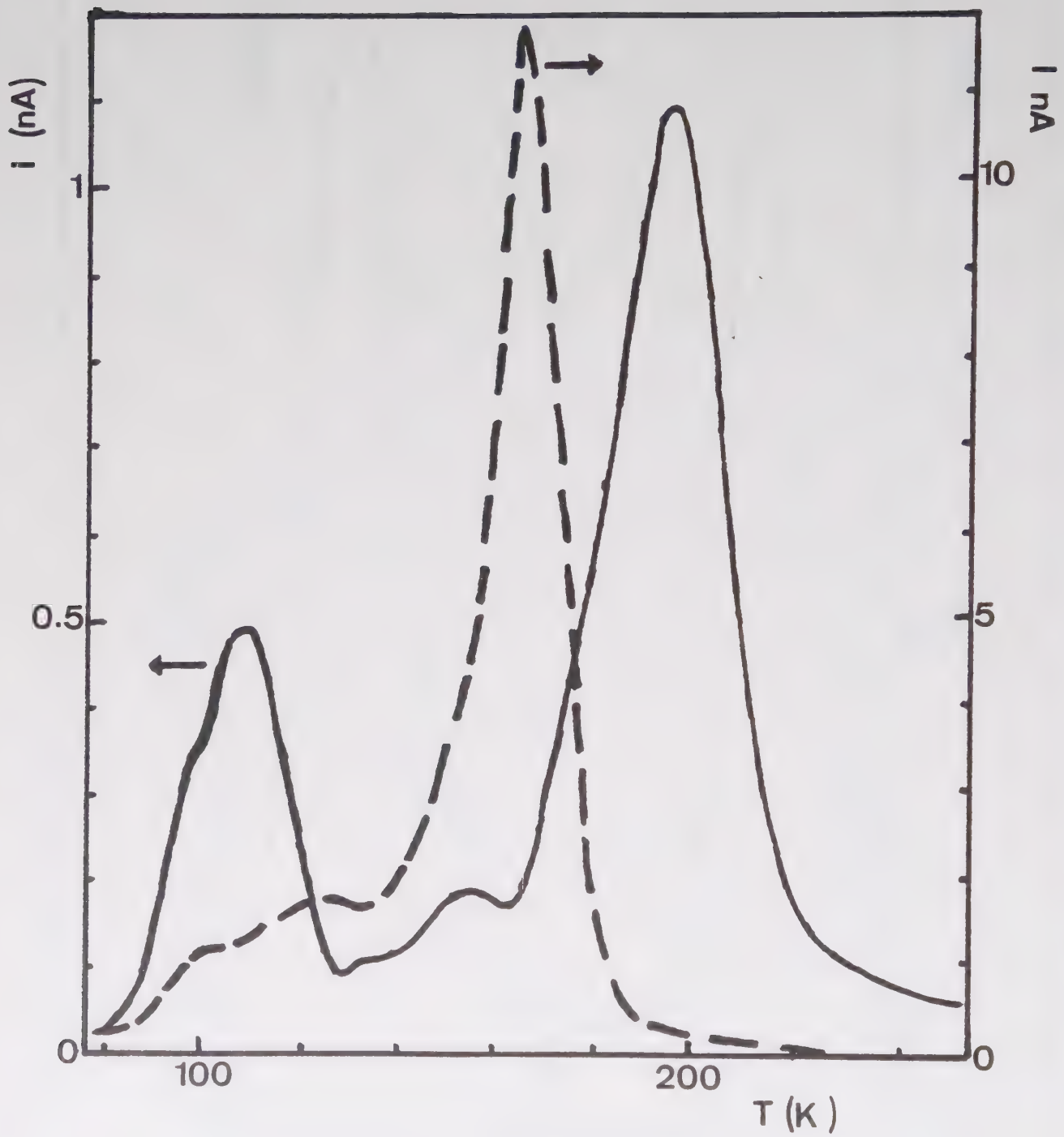


Figure F.10

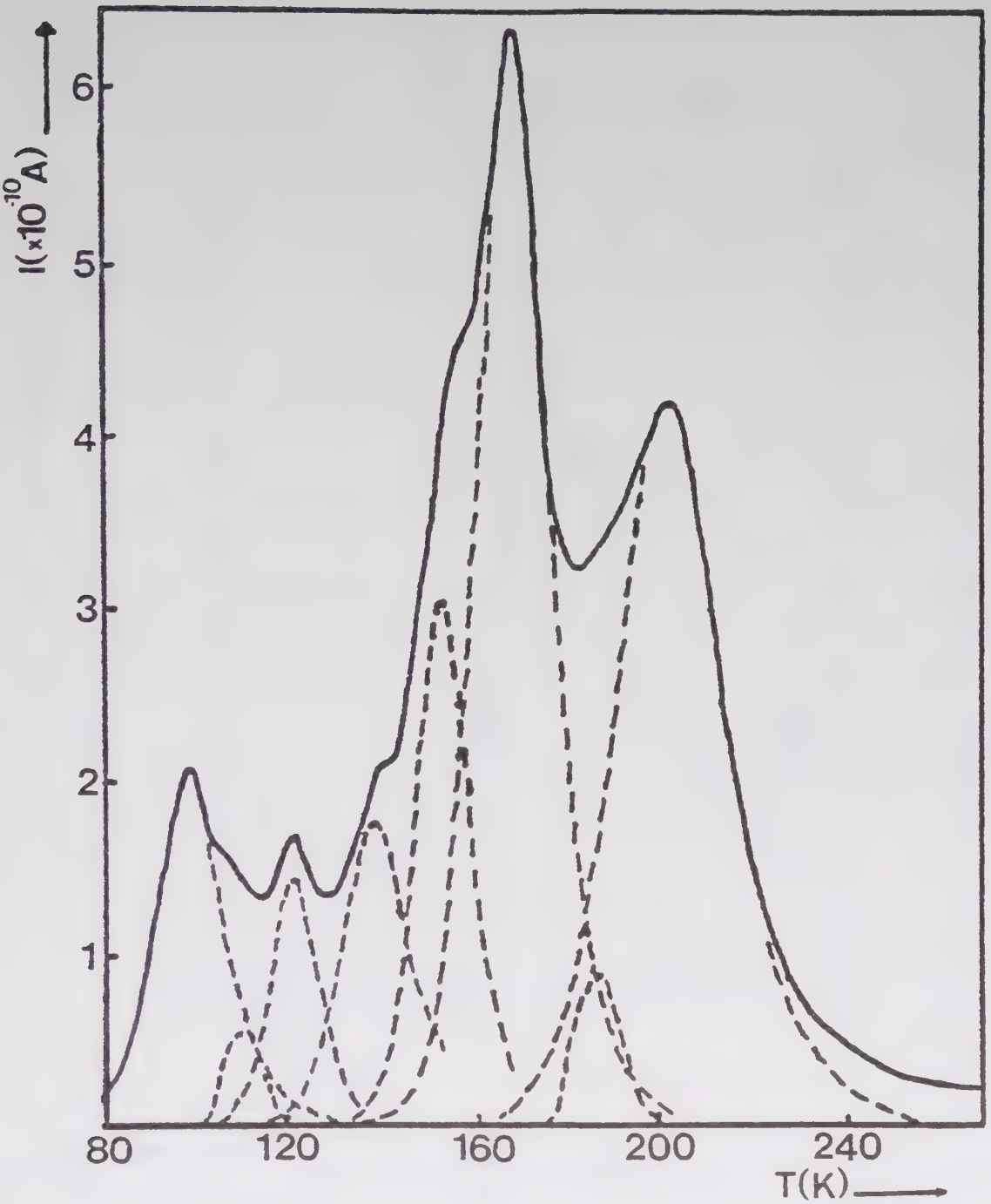


Figure F.11

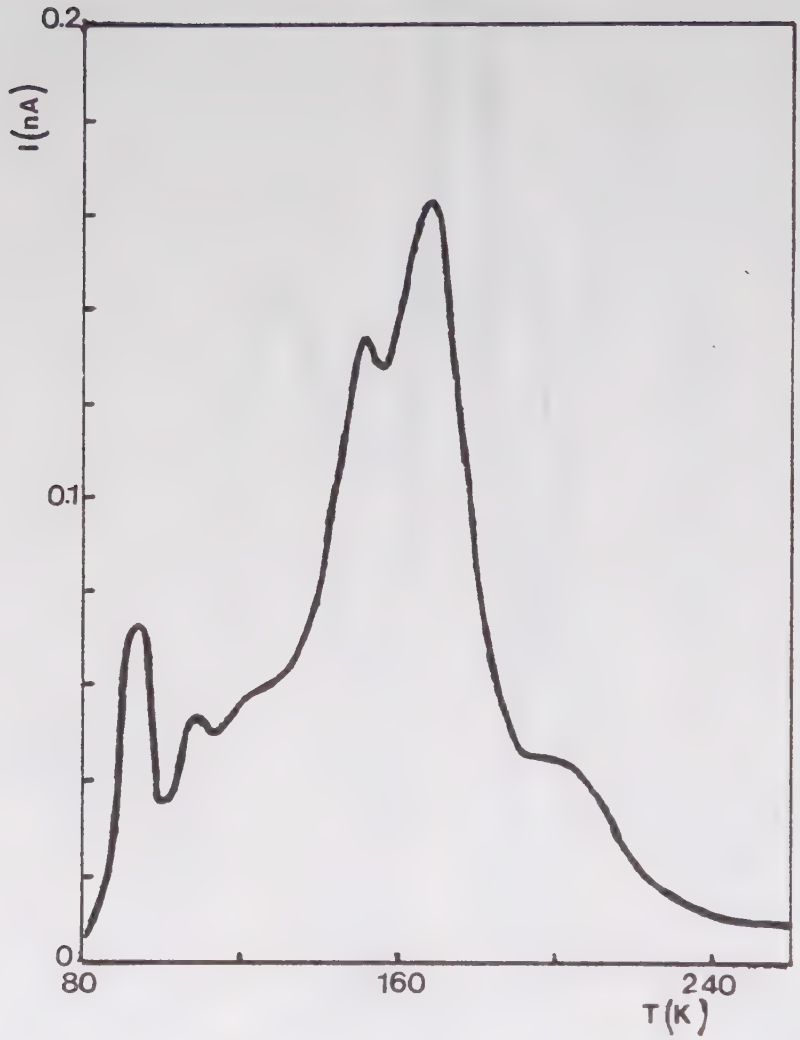


Figure F.12

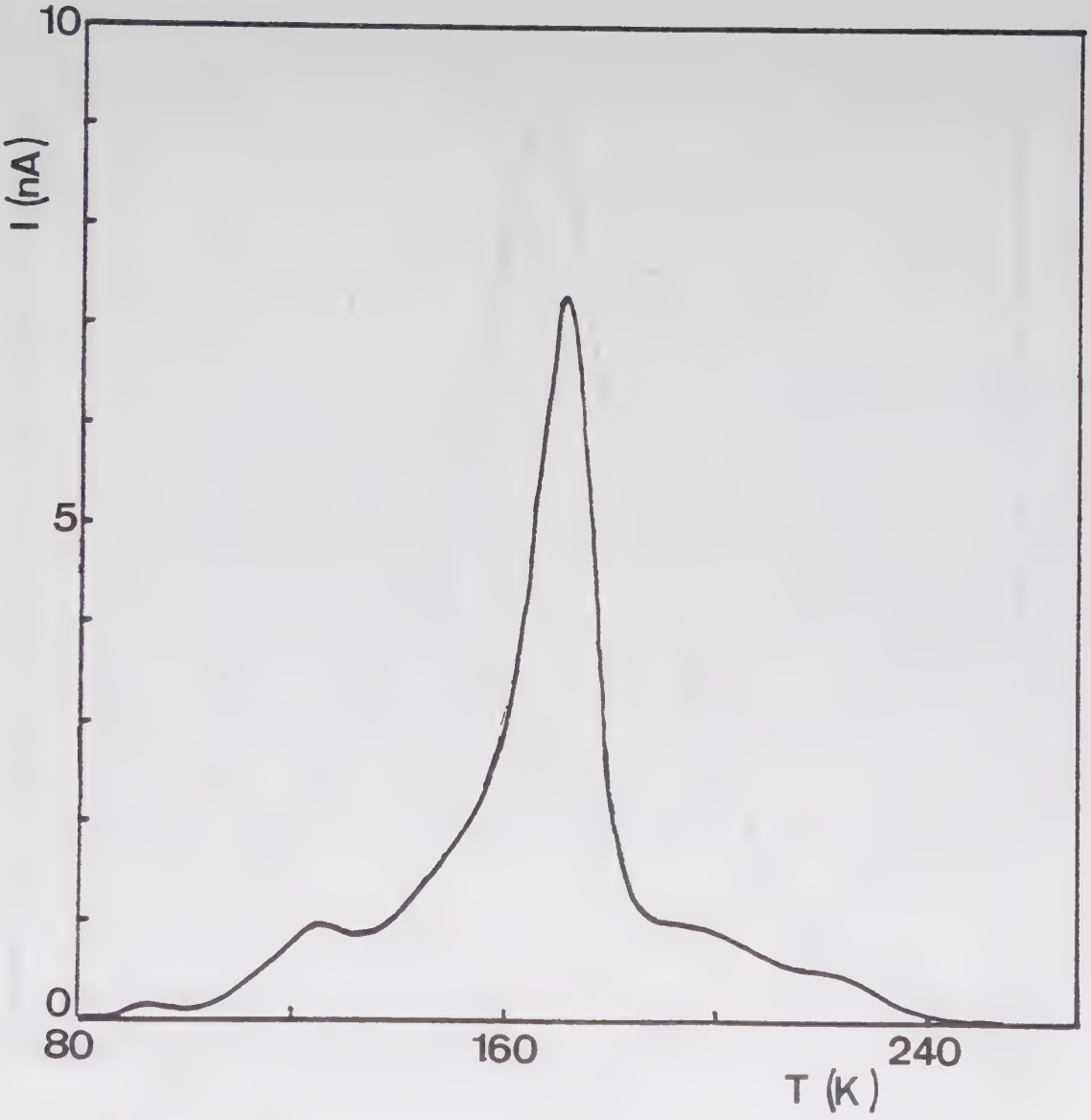


Figure F.13

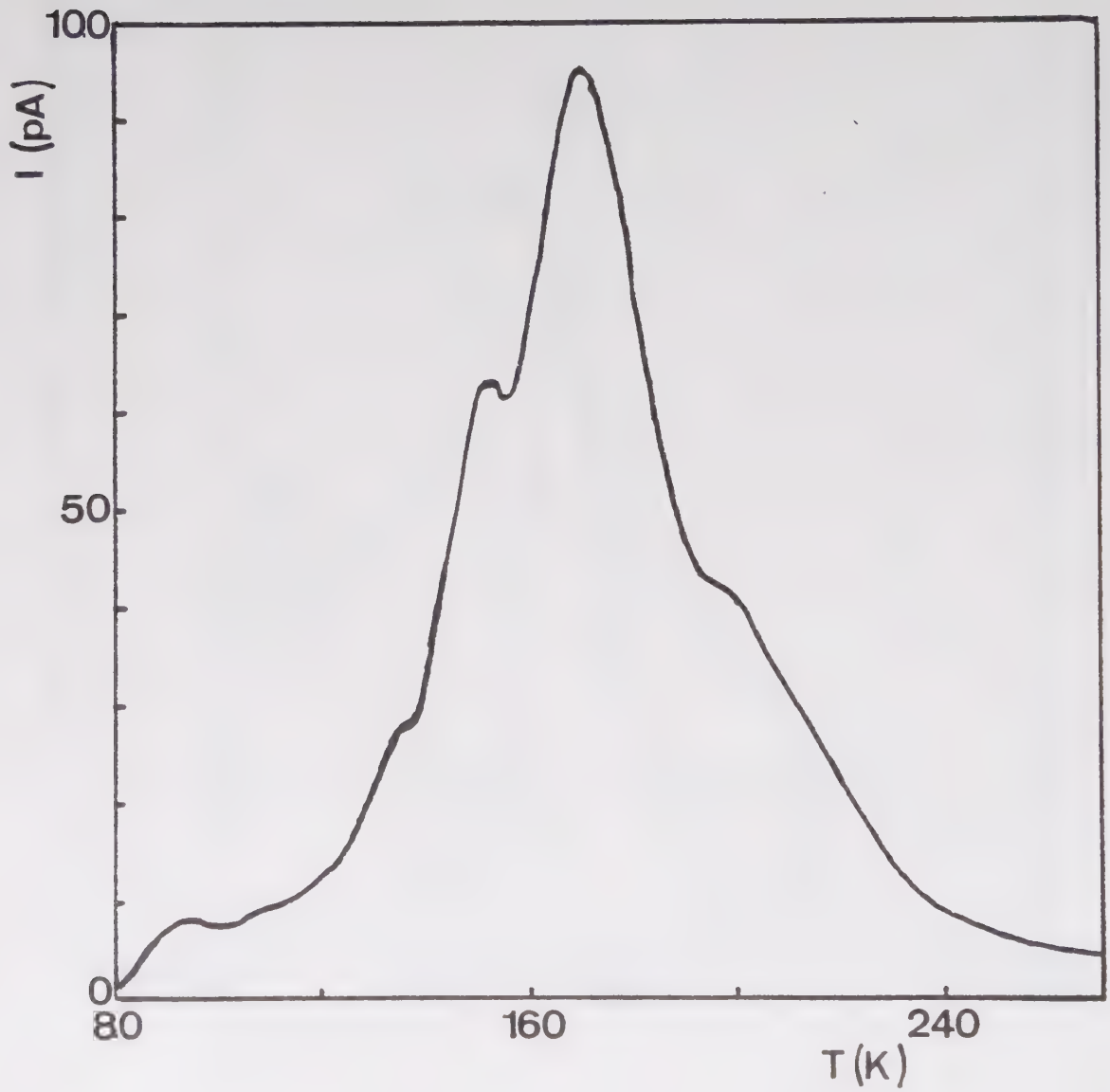


Figure F.14

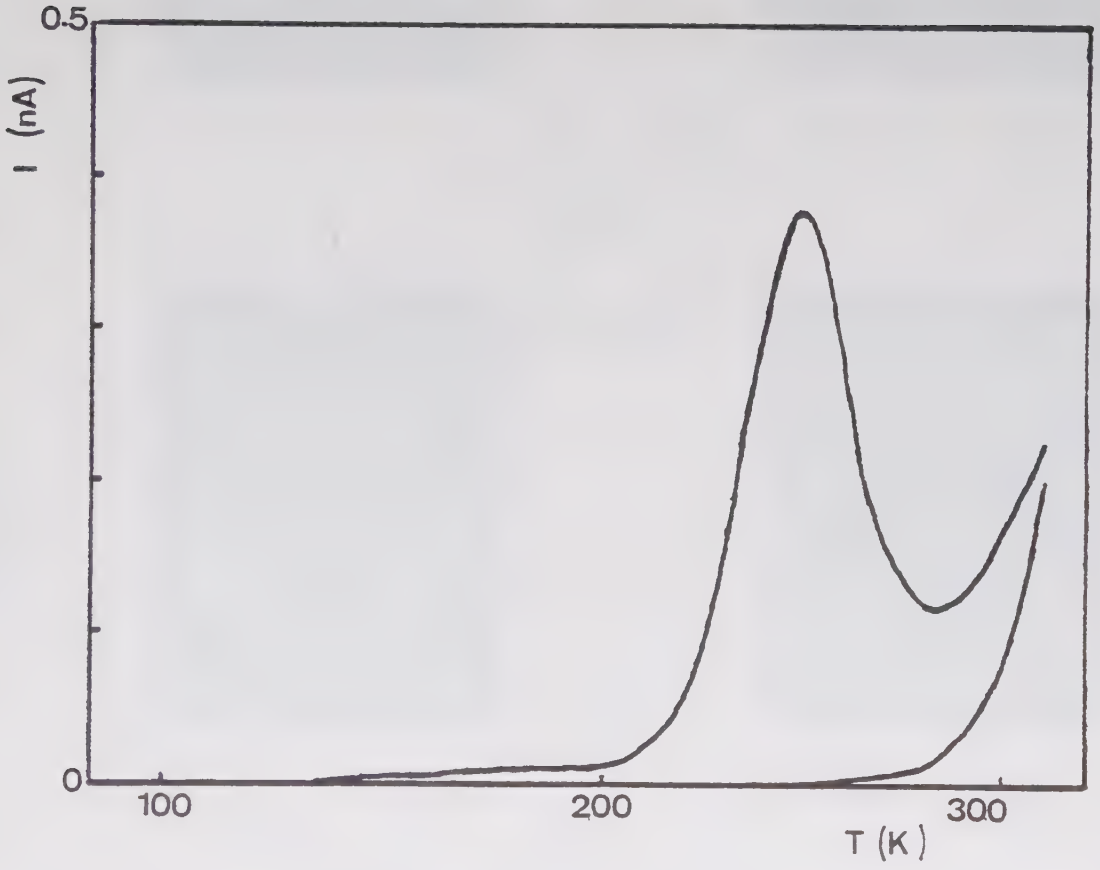
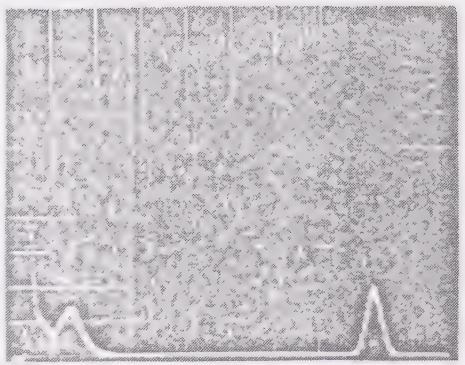
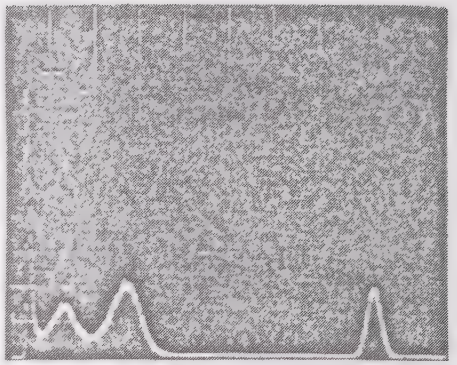


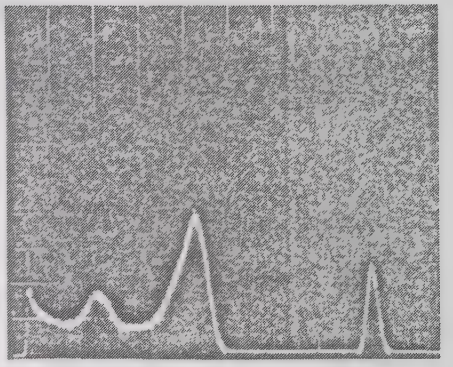
Figure F.15



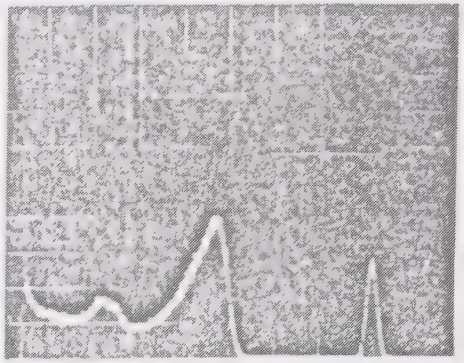
200 V



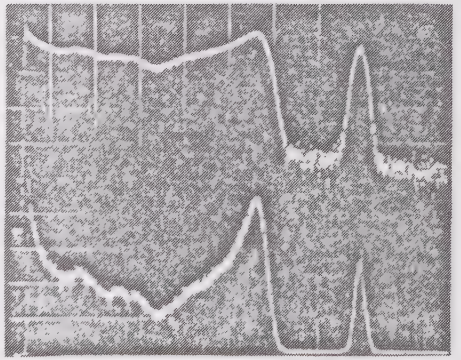
800 V



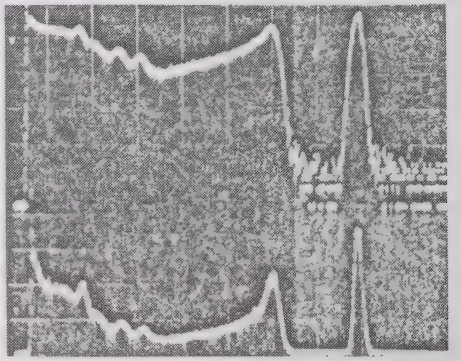
1200 V



1200 V 1 h

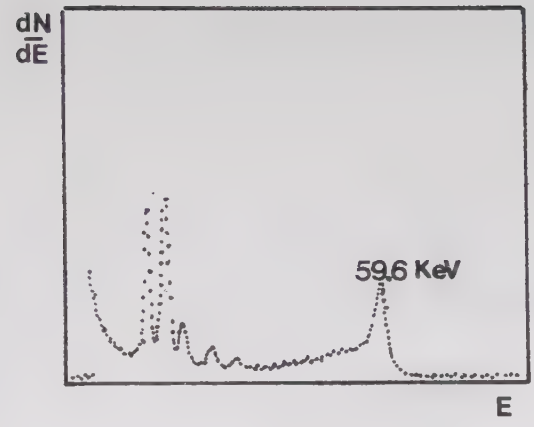


1200 V 16 heures

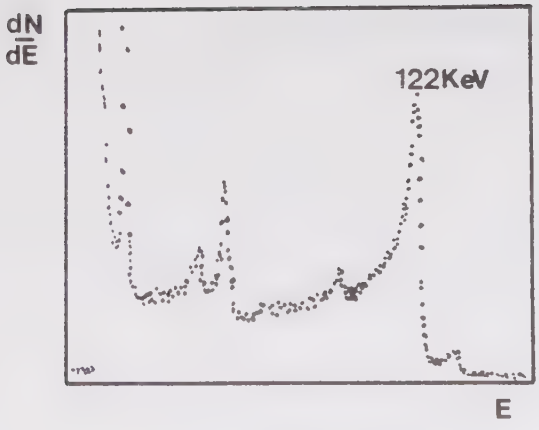


1200 V après éclairement

Figure F.16

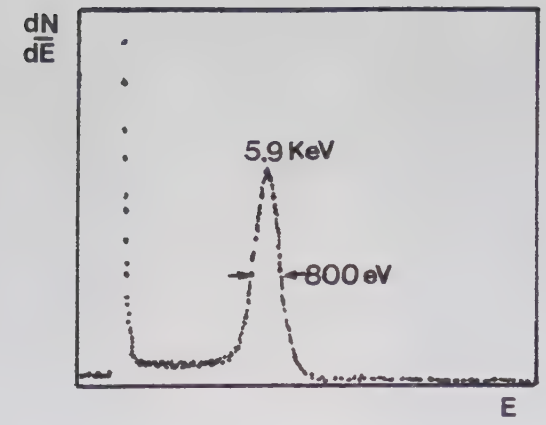


a

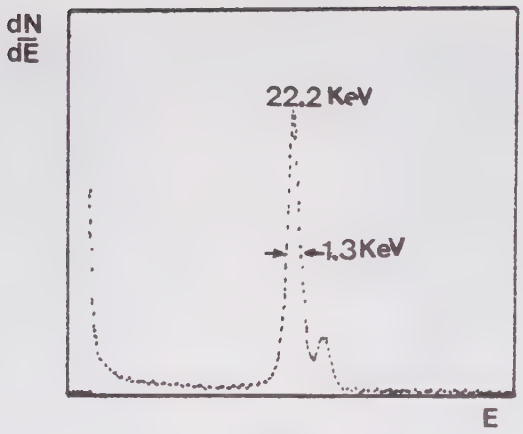


b

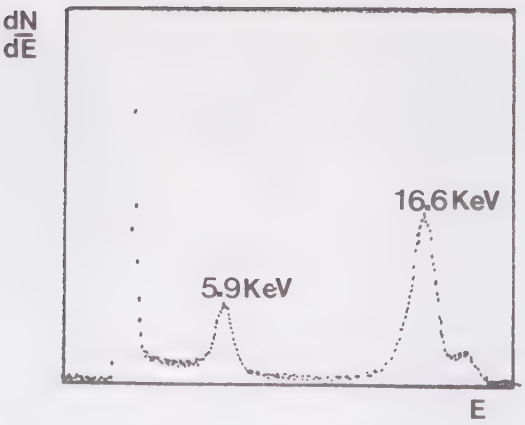
Figure 17



a



b



c

Figure 18

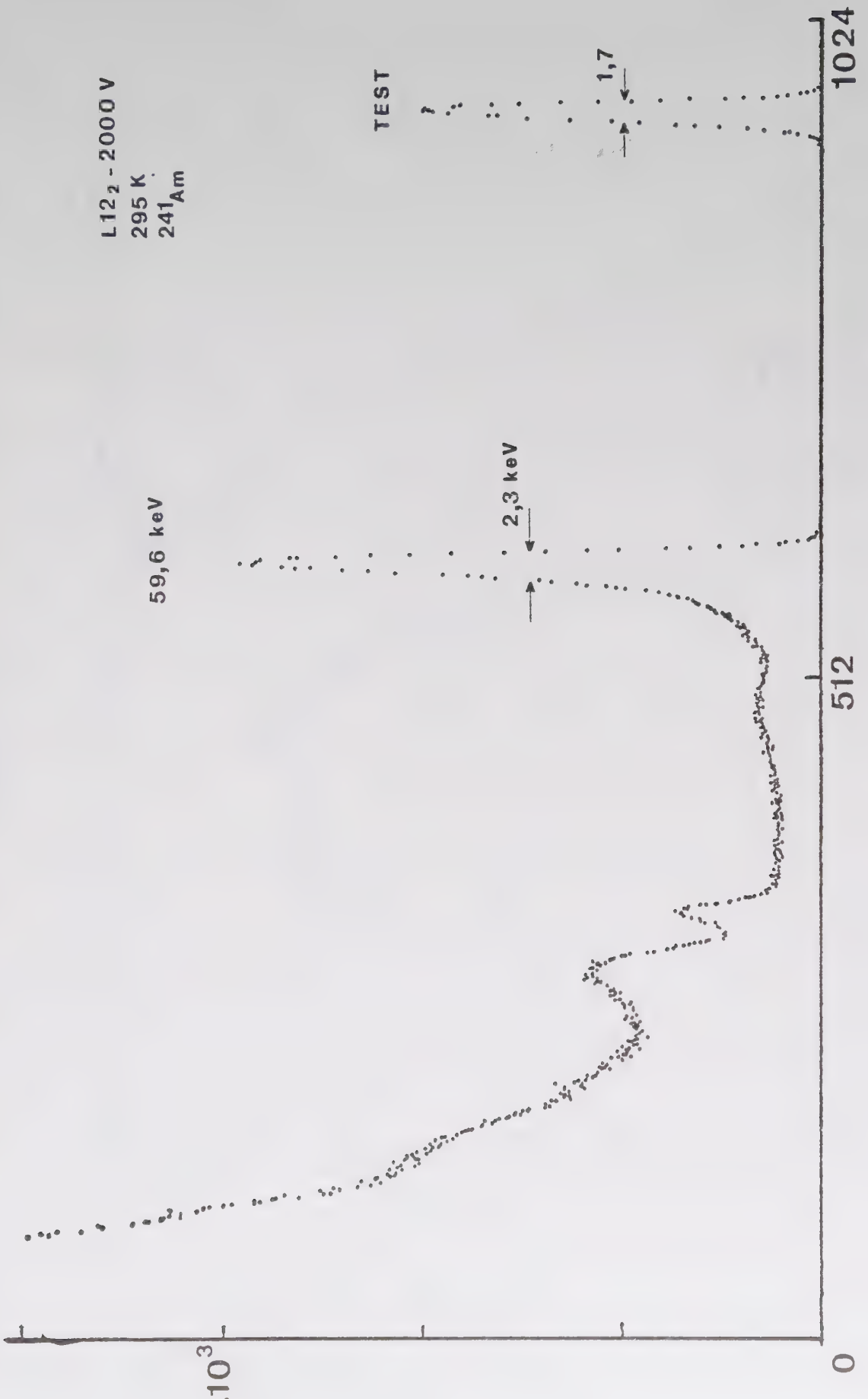


Figure F.19

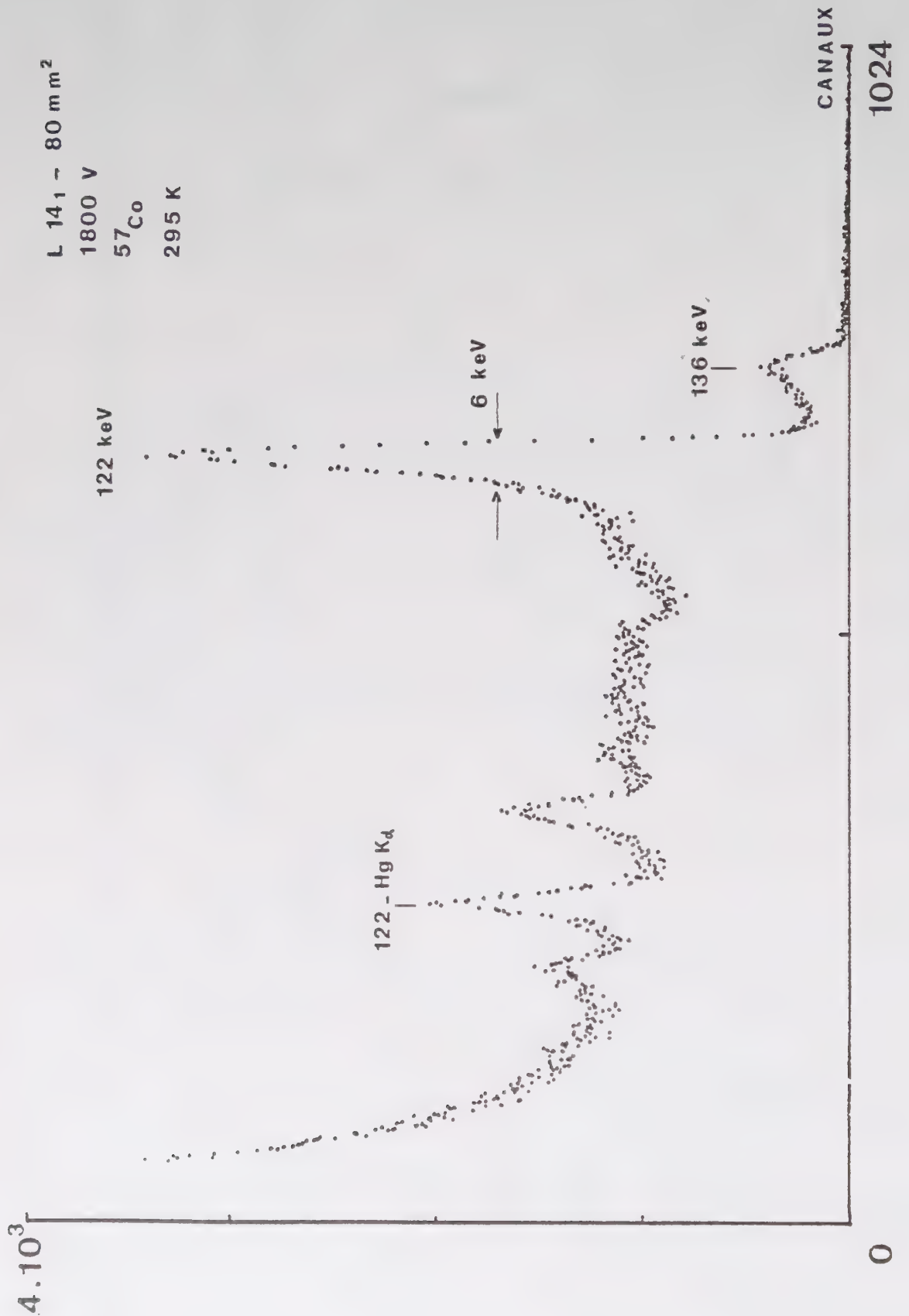

L 14₁ - 80 mm²
1800 V
57Co
295 K
122 keV
6 keV
136 keV
122 - Hg Kα
4.10³
0
CANAUX
1024

Figure F.20

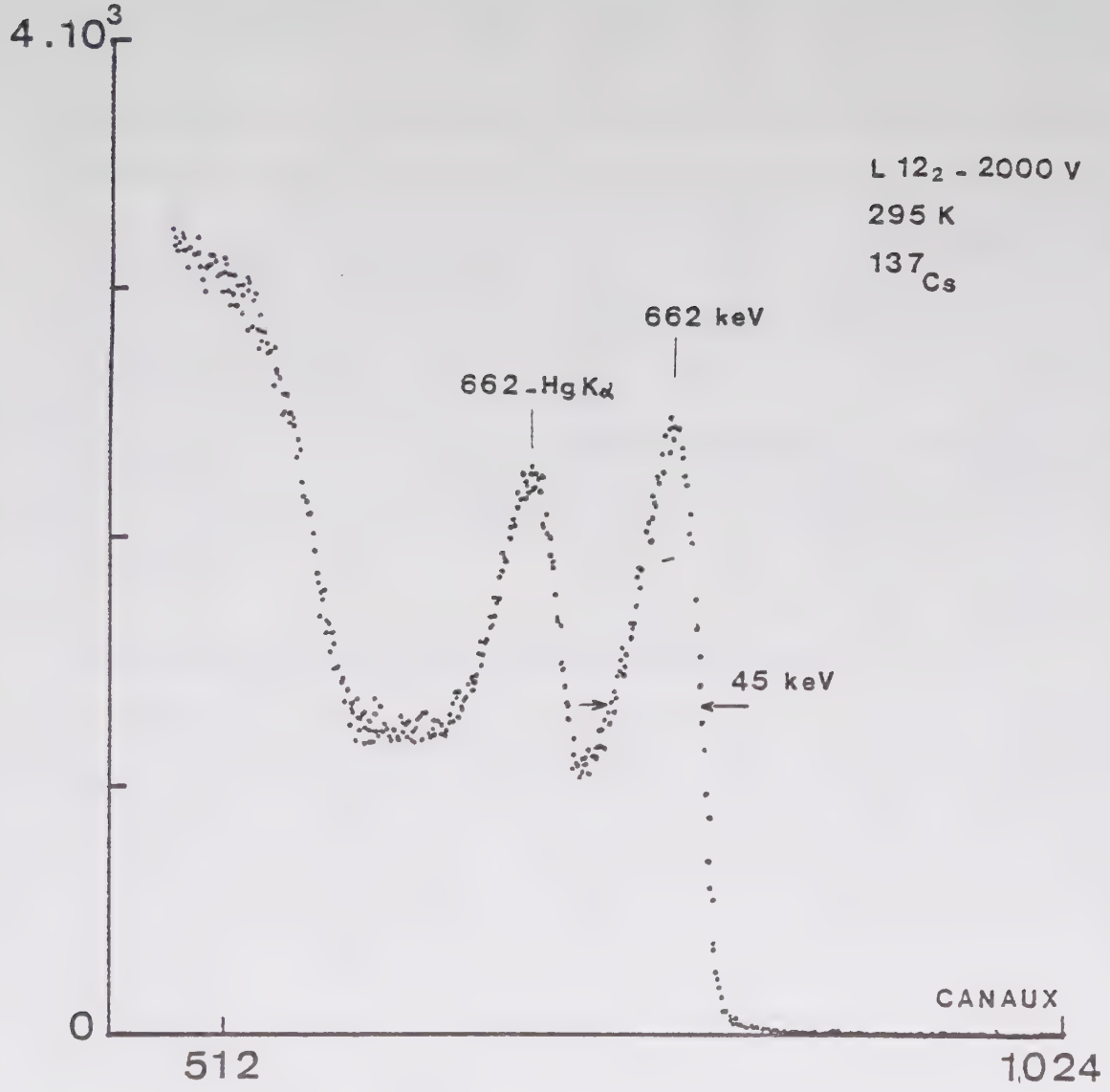

4.10³
L 12₂ - 2000 V
295 K
137Cs
662 keV
662 - Hg Kα
45 keV
CANAUX
0
512
1024

Figure F.21

BUBE [8]			129	142		171	196		222	227	293	K	T_m
			0,34	0,38		0,45	0,51		0,59	0,67	0,77	eV	E
SAURA [10]				148			196					K	T_m
				0,37			0,39					eV	E
MARTIN et al. [9]				148							280	K	T_m
				0,37							1,05	eV	E
MULLER et al. [6]		114		145					217			K	T_m
		0,19		0,22					0,45			eV	E
HYDER [11]					160				225			K	T_m
					0,26				0,73			eV	E
GELBART et al. [12]	95	116	132	144		168	178	200				K	T_m
	0,15-0,23	0,19-0,23	0,12-0,29	0,27-0,35		0,36-0,49	0,43-0,51	0,49-0,54				eV	E
DE BLASI et al. [7]		112							212			K	T_m
		0,15							0,43			eV	E
CETTE ETUDE	99	109	121	138	153	168	186	203				K	T_m
	0,24	0,27	0,32	0,39	0,40	0,43	0,51	0,53				eV	E

Tableau 1

Chapitre G

ESSAI DE MISE AU POINT D'UN MODELE DE NIVEAUX PERMIS DANS LA BANDE INTERDITE DE HgI_2

G.1. NIVEAUX MIS EN EVIDENCE PAR LES DIFFERENTES METHODES EXPERIMENTALES.

G.1.1. Photoconductivité.

La variation de la photoconductivité en fonction de l'énergie de la radiation incidente a montré un pic à 7100 Å à température ambiante. Ce pic indique la présence d'un niveau situé à 1,74 eV du bord d'une bande et à 0,4 eV du bord de l'autre si on prend une largeur de Bande Interdite égale à 2,14 eV à température ambiante.

G.1.2. Quenching thermique de photoconductivité.

Nous avons trouvé deux niveaux à 0,21 eV et à 0,5 eV. Ces niveaux qui font diminuer le photocourant ont été considérés comme pièges à trous avec une section de capture des trous supérieure à celle des électrons. Les rapports de sections de capture de trous S_p et d'électrons S_n ont été trouvés respectivement égaux à 50 et 7. Enfin le rapport des concentrations du piège à trous N_1 et des centres de recombinaison N_2 a été trouvé égal pour le niveau à 0,21 à 10. Cette supposition de niveaux pièges à trous admet donc l'existence de centres de recombinaison situés vers le milieu de Bande Interdite.

Cette manipulation a permis aussi de voir une autre diminution du courant dans un domaine de température compris entre 120 et 165 K. Cette diminution est difficile à analyser. Nous pensons cependant qu'elle est due à une bande de niveaux pièges à trous.

Analysée alors par la même méthode que les deux autres diminutions, elle a donné un niveau à 0,36 eV dont nous pensons qu'il constitue la moyenne de la bande. Le rapport des sections de capture de trous et d'électrons est égal à 2.10^4.

G.1.3. Quenching optique de la photoconductivité.

Pour des énergies croissantes, nous trouvons un seuil de quenching du photocourant à 0,5 eV avant éclairement. Ce quenching est couvert par une augmentation du photocourant due à une excitation du niveau vers la Bande de Conduction à partir de 1,77 eV, énergie correspondant à la différence entre la largeur de la Bande Interdite et le seuil de quenching (0,5 eV) à 80 K. Nous avons donc mis en évidence un niveau responsable du quenching du photocourant situé à 0,5 eV au-dessus de la Bande de Valence.

Le quenching a mis aussi en évidence des niveaux très profonds situés près du milieu de la Bande Interdite. La méthode ne nous permet de donner que leurs énergies d'excitation : 1,28, 0,95 et 0,91 eV.

G.1.4. Courant thermiquement stimulé.

La technique très adaptée, à l'origine, aux bons photoconducteurs comme HgI_2 et améliorée par des méthodes de déconvolution a permis d'obtenir des pics de courant avec une bonne résolution. La précision de la technique nous a permis de mettre en évidence 8 niveaux permis dans la Bande Interdite. Les énergies et les sections de capture de ces niveaux déterminées, aux fins de comparaison avec les autres méthodes de photoconductivité, par la méthode de Bube, ont été données au paragraphe F.4.

G.2. MODELE DECOULANT DE CES METHODES.

Toutes les méthodes ont permis de mettre en évidence un niveau situé à 0,5 eV et qui tend à disparaître au profit d'un niveau à 0,4 eV. Le quenching thermique a permis de dire que ce niveau est un piège à trous donc proche de la Bande de Valence. Le TSC, plus précis, a donné trois niveaux dans cette région : 0,41, 0,49 et 0,5 eV. Nous pouvons supposer alors que nous avons une

Bande de trois niveaux dont l'éclairement prolongé favorise le niveau à 0,41 eV par rapport à celui de 0,5 eV.

Un autre niveau caractéristique à 0,21-0,23 eV a été vu en TSC et en quenching thermique. Analysé par cette dernière méthode, il a été considéré comme piège à trous et donc proche de la Bande de Valence.

Enfin cinq autres niveaux entre 0,3 et 0,4 eV, peu visibles ou inexistant avant éclairement, ont été observés en TSC. Ces niveaux très voisins n'ont pu être résolus par le quenching thermique moins précis. Nous avons observé cependant une décroissance du photocourant très étendue en température (120 à 170 K), ce qui indique qu'elle serait due à une bande de niveaux pièges à trous voisins. Cette décroissance a donné une énergie moyenne de 0,36 eV, ce qui pourrait être la moyenne des cinq niveaux vus en TSC (0,3 à 0,4 eV). Nous pensons donc que ces niveaux sont des pièges à trous proches de la Bande de Valence.

A ces niveaux pièges à trous viennent s'ajouter des niveaux profonds proches du milieu de la Bande Interdite (quenching optique).

Nous proposons donc un modèle avec des centres de recombinaison en milieu de Bande Interdite et des niveaux pièges à trous comportant une bande de cinq niveaux entre 0,3 et 4 eV placée entre un piège à trous à 0,21 eV et une bande de trois niveaux à 0,4-0,5 eV. Les caractéristiques des niveaux sont données par le tableau G.1 et la figure G.1 présente le schéma proposé.

G.3. CORRELATION ENTRE LE MODELE PROPOSE ET LES MESURES DE DUREE DE VIE A TEMPERATURE AMBIANTE.

G.3.1. Discussion.

La durée de vie, mesurée à température ambiante en fonction du niveau d'injection Δn donné par l'intensité d'excitation laser, est constante pour les plus petites injections accessibles par la manipulation décrite au paragraphe D.2.4. puis diminue et enfin tend vers une constante pour les fortes injections (courbe a de la figure G.2). Après éclairement prolongé, la constante initia-

le n'est plus observée. Nous voyons seulement une diminution suivie d'une constante (courbe a de la figure G.3).

La diminution de la durée de vie est due à l'intervention d'un niveau permis dans la Bande Interdite. Dans le modèle pris, tous les niveaux proposés, mis à part ceux du milieu de Bande Interdite, sont des pièges à trous avec une section de capture des trous supérieure, à celle des électrons. Les niveaux du milieu de Bande Interdite sont supposés être des centres de recombinaison ayant des probabilités de capture de trous et d'électons égales. En augmentant l'intensité d'excitation lumineuse, le nombre d'électrons et de trous créés augmente. A partir d'un certain niveau d'excitation la capture de trous par l'un des niveaux pièges à trous devient supérieure à leur libération, la concentration relative des trous libres diminue et leur capture par les centres de recombinaison de même. Ces centres vont capturer moins d'électrons libres et donc la concentration et la durée de vie de ces derniers augmentent. Or si nous supposons comme nous l'avons fait dans cette étude que le photocourant est dû principalement aux électrons, la durée de vie mesurée à partir de la décroissance du courant créé par l'excitation lumineuse est celle des électrons. L'intervention d'un des niveaux pièges à trous du modèle proposé quand l'intensité d'excitation lumineuse augmente, ferait croître la durée de vie mesurée dans la manipulation utilisée. Ceci est en contradiction avec les courbes (a) des figures G.2 et G.3.

Le modèle, par contre, décrit bien les résultats du quenching thermique pour lequel nous avons observé une augmentation du photocourant, supposé dû aux électrons, en relation avec la diminution de la température. Cette augmentation est attendue étant donné que la probabilité de libération des trous d'un piège diminue avec la température et devient ainsi inférieure à la probabilité de capture des trous. Ceci est équivalent à une augmentation de l'intensité d'excitation lumineuse.

Nous arrivons donc à une situation contradictoire dans laquelle le modèle décrit tous les résultats expérimentaux sauf ceux donnant la durée de vie.

Pour lever cette contradiction il est nécessaire de se remémorer que le modèle de quenching thermique ou optique de Rose suppose que le rapport des sections de capture des trous et d'élec-

trons est très grand de telle sorte que le piège à trous ne peut jouer le rôle de centre de recombinaison. La durée de vie des électrons n'est donnée dans ce cas que par la recombinaison sur les centres du milieu de Bande Interdite.

Si nous supposons que le rapport des sections de capture n'est pas très grand, la durée de vie des électrons comporte une contribution supplémentaire due à la recombinaison sur le niveau piège à trous. Cette contribution resterait cependant faible devant celle des centres de recombinaison et la durée de vie augmenterait toujours avec l'intensité d'excitation lumineuse.

Faisons maintenant une supposition supplémentaire. La concentration du niveau piège à trous est supérieure à celle des centres de recombinaison. De plus cette dernière concentration est inférieure à celle des paires électron-trous créées par l'excitation lumineuse. Les centres de recombinaison sont alors saturés et leur contribution à la durée de vie reste constante pour toute nouvelle augmentation de l'intensité lumineuse. La contribution du niveau piège à trous à la durée de vie, par contre, augmente avec l'intensité lumineuse. Si le rapport des sections de capture est suffisamment faible et la concentration du piège à trous suffisamment grande, la durée de vie ne sera due qu'à la recombinaison sur le piège qui augmente avec l'intensité lumineuse. Nous arrivons donc à la situation donnée par les résultats expérimentaux d'une durée de vie diminuant quand l'intensité lumineuse augmente.

Le calcul de la concentration d'électrons libres créés par la lumière, à partir du pic de réponse en courant supposé dû uniquement aux électrons donne des valeurs comprises entre 10^{12} et 10^{16} cm^{-3}. Avec des valeurs aussi élevées, nous pouvons supposer que le niveau responsable de la décroissance, de la durée de vie, avant éclairement prolongé de l'échantillon, est celui que nous avons situé à 0,21 eV. Le quenching thermique a donné un rapport de sections de capture, faible, égal à 50 et une concentration du niveau supérieure à celle des centres de recombinaison (rapport 10). Le niveau remplit les deux conditions pour observer la décroissance de la durée de vie. De plus les fortes valeurs de concentration d'électrons libres rendent plausible la supposition de centres de recombinaison saturés.

En quenching thermique, la saturation des centres de recombinaison n'est pas atteinte vu les faibles valeurs de concentrations d'électrons libres (~ 10^8 cm^{-3}). Dans ce cas nous rejoignons le cas classique d'une augmentation du photocourant quand la température diminue.

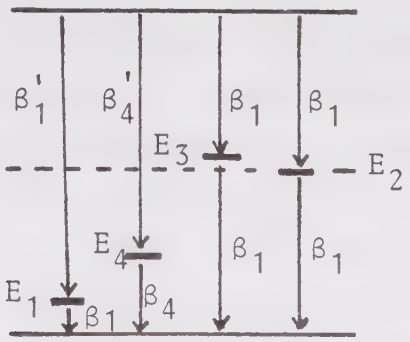
Ainsi se trouve levée la contradiction apparente entre les résultats de mesure de durée de vie et les autres. Il reste cependant à vérifier ces suppositions par un calcul quantitatif.

G.3.2. Calcul.

Les mesures de durée de vie ayant donné des résultats différents avant et après éclairement prolongé, nous allons considéter les deux cas.

G.3.2.1. Avant éclairement.

Le TSC nous a montré qu'avant éclairement deux niveaux principaux seulement étaient actifs : 0,21 et 0,5 eV. Dans cette étape nous n'introduisons que les niveaux E_1 et E_4 et bien entendu les centres de recombinaison E_2 et E_3. Nous considérons le schéma suivant :



Les niveaux E_1, E_4 et E_2 sont supposés pleins d'électrons à l'obscurité et le niveau E_3 vide. Suivant le modèle pris (Tableau G.1), les caractéristiques des niveaux sont :

- *Energies* :

  E_1 = 0,21 eV par rapport à la Bande de Valence ;
  E_4 = 0,5 eV par rapport à la Bande de Valence ;
  E_2 et E_3 milieu de la Bande Interdite (cette simplification ne change pas le résultat dans la mesure où ils n'interviennent que par la capture et non par la libération).

- *Concentrations* :

$N_1 = 5.10^{14}\ cm^{-3}$;
$N_2 = N_4 = 2,3.10^{12}\ cm^{-3}$;
$N_3 = 4,6.10^{12}\ cm^{-3}$.

- *Sections efficaces de capture de trous* :

par E_1 : $S_{p1} = 2,83.10^{-14}\ cm^2$;

par E_4 : $S_{p4} = 1,37.10^{-15}\ cm^2$.

Les sections de capture d'électrons et de trous par E_2 et E_3 sont égales entre elles et à S_{p1}.

- *Rapport des sections de capture de trous et d'électons* S_p/S_n :

$S_{p4}/S_{n4} = 7$;

$S_{p1}/S_{n1} = 50$.

- *Probabilités de libération de trous* :

$$P = N_v \beta \exp(-E/kT)$$

où $N_v = 6,3.10^{15}\ T^{3/2}\ cm^{-3}$ (paragraphe F.2)

et $\beta = S_p \times v_{th}$ produit de la section de capture par la vitesse thermique ;

$v_{th} = 10^7$ cm/sec.

$$P_1 = 3,12.10^9\ sec^{-1}$$

$$P_4 = 1,79.10^3\ sec^{-1}.$$

Nous supposons que la recombinaison directe, bande à bande est nulle.

Les équations donnant les cinétiques des concentrations sont :

$$\frac{dn}{dt} = -\beta_1 n(n_2-n_2) - \beta_1 n(N_3-n_3) - \beta_1' n(N_1-n_1) - \beta_4'(N_4-n_4) + F \qquad (G.1)$$

$$\frac{dp}{dt} = -\beta_1 p(n_1+n_2+n_3) - \beta_4 p n_4 + (N_1-n_1)P_1 + (N_4-n_4)P_4 + F \qquad (G.2)$$

$$\frac{dn_1}{dt} = (N_1-n_1)P_1 - \beta_1 n_1 p + \beta_1' n(N_1-n_1) \qquad (G.3)$$

$$\frac{dn_4}{dt} = (N_4-n_4)P_4 - \beta_4 n_4 p + \beta_4' n(N_4-n_4) \qquad (G.4)$$

$$\frac{dn_2}{dt} = \beta_1 n(N_2-n_2) - \beta_1 n_2 p \qquad (G.5)$$

$$\frac{dn_3}{dt} = \beta_1 n(N_3-n_3) - \beta_1 n_3 p \qquad (G.6)$$

Nous avons en plus l'équation de neutralité :

$$n + n_3 = p + (N_1-n_1) + (N_2-n_2) + (N_4-n_4) \qquad (G.7)$$

n_1, n_2, n_3 et n_4 sont les concentrations des niveaux E_1, E_2, E_3 et E_4 respectivement occupés par un électron ;

n et p sont les concentrations d'électrons et de trous libres respectivement ;

F : nombre de paires électron-trou créées par la lumière par seconde et par unité de volume.

Si nous supposons que l'équilibre est atteint au maximum de la réponse du courant, les concentrations des niveaux chargés à ce moment là, seront données par :

$$n_1 = N_1 \frac{P_1/\beta_1 + \beta_1'/\beta_1 . n}{p + P_1/\beta_1 + \beta_1'/\beta_1 . n} \qquad (G.8)$$

$$n_4 = N_4 \frac{P_4/\beta_4 + \beta_4'/\beta_4 . n}{p + P_4/\beta_4 + \beta_4'/\beta_4 . n} \qquad (G.9)$$

$$n_2 = N_2 \frac{n}{p + n} \qquad (G.10)$$

$$n_3 = N_3 \frac{n}{p + n} \qquad (G.11)$$

L'équation de neutralité (G.7) donne alors :

$$n + N_3 \frac{n}{p + n} = p + N_1 \frac{p}{p + P_1/\beta_1 + \beta_1'/\beta_1 . n} +$$

$$+ N_4 \frac{p}{p + P_4/\beta_4 + \beta_4'/\beta_4 . n} + N_2 \frac{p}{p + n} \qquad (G.12)$$

La concentration d'électrons libres n est donnée expérimentalement par le niveau du pic de réponse en courant.

L'équation (G.12) donne alors la concentration de trous libres p. Ensuite nous calculons les concentrations n_1, n_2, n_3 et n_4. La durée de vie est obtenue alors par l'équation :

$$\tau = \frac{1}{\beta_1(N_2-n_2) + \beta_1(N_3-n_3) + \beta_1'(N_1-n_1) + \beta_4'(N_4-n_4)} \qquad (G.13)$$

Le tableau suivant donne les valeurs des concentrations d'électrons et de trous libres n et p, d'électrons piégés n_1, n_2, n_3, n_4 dans les niveaux E_1, E_2, E_3, E_4 respectivement, et de la durée de vie calculée τ.

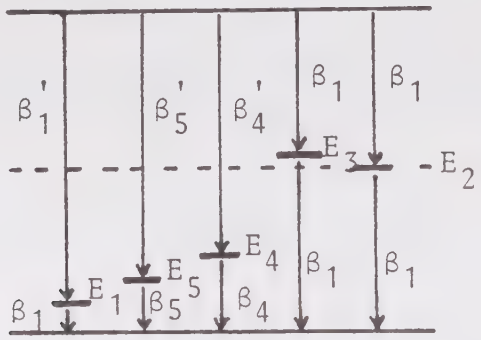
n (cm^{-3})	$6{,}60.10^{12}$	$4{,}32.10^{14}$	1.10^{15}	$5{,}77.10^{15}$	$9{,}13.10^{15}$	$3{,}12.10^{16}$
p (cm^{-3})	$5{,}78.10^{12}$	$4{,}13.10^{14}$	$9{,}59.10^{14}$	$5{,}6\ .19^{15}$	$8{,}91.10^{15}$	$3{,}08.10^{16}$
n_1 (cm^{-3})	$4{,}99.10^{14}$	$4{,}82.10^{14}$	$4{,}6\ .10^{14}$	$3{,}32.10^{14}$	$2{,}78.10^{14}$	$1{,}37.10^{14}$
n_2 (cm^{-3})	$1{,}22.10^{12}$	$1{,}17.10^{12}$	$1{,}17.10^{12}$	$1{,}16.10^{12}$	$1{,}16.10^{12}$	$1{,}15.10^{12}$
n_3 (cm^{-3})	$2{,}45.10^{12}$	$2{,}35.10^{12}$	$2{,}35.10^{12}$	$2{,}33.10^{12}$	$2{,}33.10^{12}$	$2{,}31.10^{12}$
n_4 (cm^{-3})	$3{,}6\ .10^{11}$	$2{,}99.10^{11}$	$2{,}98.10^{11}$	$2{,}95.10^{11}$	$2{,}94.10^{11}$	$2{,}90.10^{11}$
τ (μ.s) calculée	1,08	0,94	0,84	0,52	0,44	0,33

La figure G.2 représente les deux courbes de durée de vie calculée et expérimentale et leurs valeurs. Nous remarquons la bonne corrélation obtenue entre les deux courbes. Le tableau précédent nous montre que la durée de vie calculée varie comme la concentration des électrons dans le niveau E_1. La décroissance, lente au début, s'accélère avec le piégeage des trous par E_1 et donc avec l'augmentation du taux de capture des électrons par E_1.

Nous pouvons dire alors que la décroissance de la durée de vie observée expérimentalement est due à l'intervention du niveau piège à trous E_1 situé à 0,21 eV.

G.3.2.2. Après éclairement.

Les manipulations de TSC nous ont montré que l'éclairement prolongé fait apparaître ou activer des niveaux situés entre 0,3 et 0,4 eV (voir figure F.10). Ce sont les niveaux que nous avons regroupés en une bande s'étendant de 0,29 à 0,38 eV dans notre modèle. Le quenching thermique a donné une énergie moyenne de 0,36 eV pour cette bande. Nous pouvons alors prendre en compte l'effet de l'éclairement prolongé dans notre calcul de la durée de vie introduisant un niveau supplémentaire E_5 situé à 0,36 eV au-dessus de la Bande de Valence, de Concentration $N_5 = 2.10^{13}$ cm^{-3}.



Les équations (G.1), (G.2) et (G.7) deviennent :

$$\frac{dn}{dt} = -\beta_1 n(N_2-n_2) - \beta_1 n(N_3-n_3) - \beta_1' n(N_1-n_1) - \beta_4' n(N_4-n_4) - \beta_5' n(N_5-n_5) + F \qquad (G.14)$$

$$\frac{dp}{dt} = -\beta_1 p(n_1+n_2+n_3) - \beta_4 p n_4 - \beta_5 p n_5 + (N_1-n_1)P_1 + (N_4-n_4)P_4 + (N_5-n_5)P_5 + F \qquad (G.15)$$

$$n + n_3 = p + (N_1-n_1) + (N_2-n_2) + (N_4-n_4) + (N_5-n_5) \qquad (G.16)$$

Les équations (G.3) à (G.6) restent inchangées et l'équation donnant la cinétique du niveau E_5 s'ajoute :

$$\frac{dn_5}{dt} = (N_5-n_5)P_5 - \beta_5 n_5 p + \beta_5' n(N_5-n_5) \qquad (G.17)$$

A l'équilibre, la concentration d'électrons n_5 dans le niveau E_5 est donnée par :

$$n_5 = N_5 \frac{P_5/\beta_5 + \beta_5'/\beta_5 . n}{p + P_5/\beta_5 + \beta_5'/\beta_5 . n} \qquad (G.18)$$

Les équations (G.8) à (G.11) donnant les concentrations n_1, n_2, n_3 et n_4 sont inchangées et l'équation (G.16) donne :

$$n + N_3 \frac{n}{n+p} = p + N_1 \frac{p}{p + P_1/\beta_1 + \beta_1'/\beta_1 . n} + N_4 \frac{p}{p + P_4/\beta_4 + \beta_4'/\beta_4 . n}$$

$$+ N_5 \frac{1}{p + P_5/\beta_5 + \beta_5'/\beta_5 . n} + N_2 \frac{p}{p+n} \qquad (G.19)$$

La durée de vie est obtenue dans ce cas par l'équation :

$$\tau = \frac{1}{\beta_1(N_2-n_2) + \beta_1(N_3-n_3) + \beta_1'(N_1-n_1) + \beta_4'(N_4-n_4) + \beta_5'(N_5-n_5)} \qquad (G.20)$$

Avec les concentrations d'électrons libres calculées à partir du pic de réponse en courant et les équations (G.19), (G.8) à (G.11), (G.18) et (G.20), nous obtenons les concentrations p, n_1, n_2, n_3, n_4, n_5 et la durée de vie τ présentées dans le tableau suivant :

n (cm^{-3})	$7,2 .10^{13}$	$3,6 .10^{14}$	$9,13.10^{14}$	$2,6 .10^{15}$	3.19^{16}
p (cm^{-3})	$5,6 .10^{13}$	$3,27.10^{14}$	$8,57.10^{14}$	$2,48.10^{15}$	$2,96.10^{16}$
n_1 (cm^{-3})	$4,97.10^{14}$	$4,85.10^{14}$	$4,64.10^{14}$	$4,08.19^{14}$	$1,4 .10^{14}$
n_2 (cm^{-3})	$1,29.10^{12}$	$1,2 .10^{12}$	$1,18.10^{12}$	$1,17.10^{12}$	$1,15.10^{12}$
n_3) (cm^{-3})	$2,58.10^{12}$	$2,41.10^{12}$	$2,37.10^{12}$	$2,34.10^{12}$	$2,31.10^{12}$
n_4 (cm^{-3})	$3,6 .10^{11}$	$3,13.10^{11}$	$3,04.10^{11}$	$2,98.10^{11}$	$2,90.19^{11}$
n_5 (cm^{-3})	$6,89.10^{12}$	$1,65.10^{12}$	$6,68.10^{11}$	$2,39.10^{11}$	$2,48.10^{10}$
τ (μ.s) calculée	1,14	0,98	0,82	0,67	0,37

La figure G.3 représente les deux courbes de durée de vie calculée et expérimentale et leurs valeurs. Nous remarquons la bonne corrélation obtenue entre les deux courbes.

G.3.3. Conclusion.

Le modèle de niveaux présenté décrit bien tous les résultats expérimentaux que nous avons obtenus. L'explication du quenching thermique par un modèle équivalent donnée par Bube est toujours valable. Cependant elle doit être corrigée dans les manipulations où les porteurs créés sont en très grand nombre. Dans ce cas, les centres de recombinaison peuvent être saturés et nous ne pouvons pas observer une augmentation de la durée de vie avec l'injection. C'est ce que nous avons trouvé. Le modèle reste cependant valable en supposant que la recombinaison se fait par l'intermédiaire du niveau piège (si le rapport des sections de capture n'est pas trop grand) quand les centres de recombinaison sont saturés.

FIGURES

G.1 : Schéma de niveaux proposé.

G.2 : Durée de vie avant éclairement prolongé : (a) : mesurée
(b) : calculée

G.3 : Durée de vie après éclairement prolongé : (a) : mesurée
(b) : calculée

TABLEAU

G.1 : Caractéristiques des niveaux proposés.

E		S_p	S_p/S_n	N/N_r
E_1	0,21	$2,83.10^{-14}$	50	10
E_5	0,29	$6,62.10^{-14}$	$2,5.10^4$	
	0,31	$2,2 .10^{-14}$		
	0,35	$1,13.10^{-14}$		
	0,38	$4,6 .10^{-15}$		
E_4	0,41	$1,71.10^{-15}$	7	
	0,49	$9,74.10^{-15}$		
	0,50	$1,37.10^{-15}$		

Tableau G.1

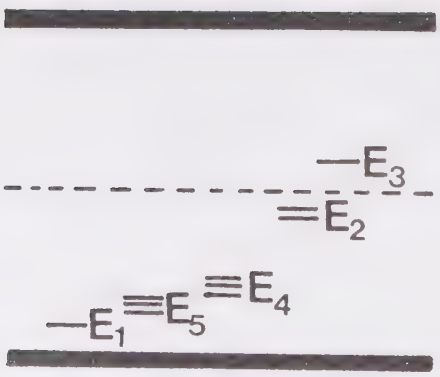


Figure G.1

Intensité d'excitation lumineuse relative E/E_o	Electrons en excès Δn (cm^{-3})	Durée de vie expérimentale µ.sec	Durée de vie calculée µ.sec
2.10^{-3}	$6,6.10^{12}$	1,08	1,08
1.10^{-2}	$4,3.10^{14}$	1,02	0,94
2.10^{-2}	1.10^{15}	0,95	0,84
5.10^{-2}	$5,8.10^{-15}$	0,52	0,52
2.10^{-1}	$9,1.10^{15}$	0,41	0,44
3.10^{-1}	$3,1.10^{16}$	0,36	0,33

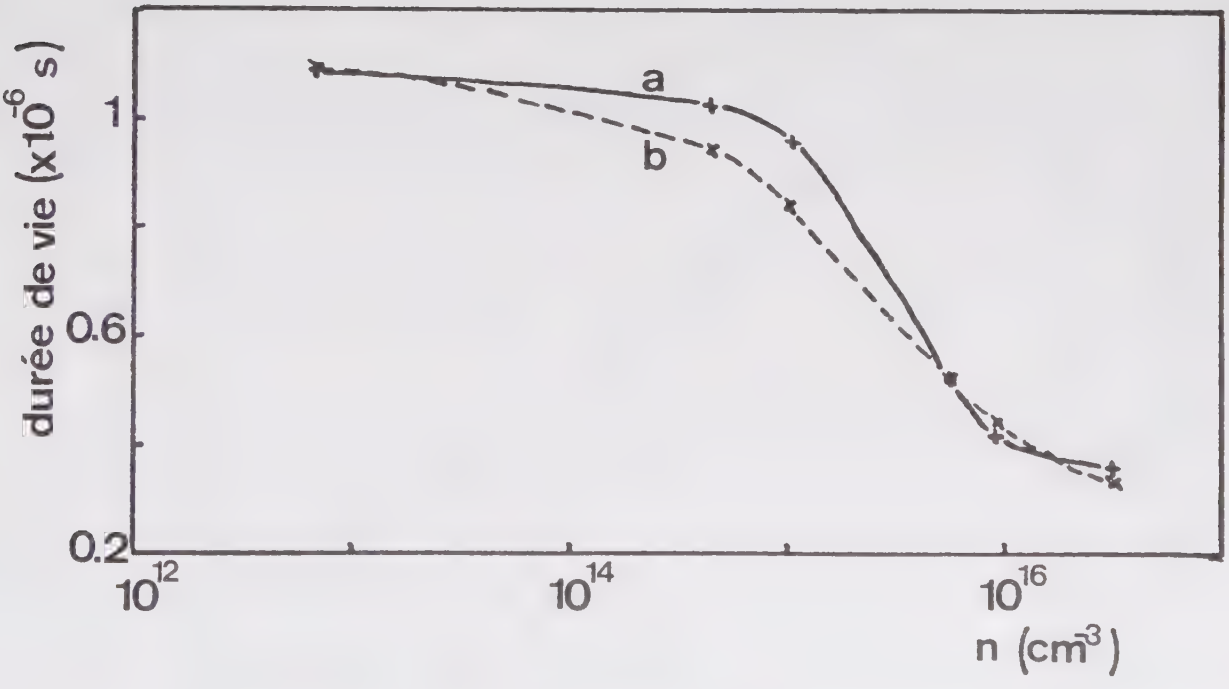


Figure G.2

Intensité d'excitation lumineuse relative E/E_o	Porteurs en excès n	Durée de vie expérimentale µ.sec	Durée de vie calculée µ.sec
5.10^{-3}	$7,2.10^{13}$	1,13	1,14
1.10^{-2}	$3,6.10^{14}$	1,02	0,98
2.10^{-2}	$9,1.10^{14}$	0,78	0,82
5.10^{-2}	$2,6.10^{15}$	0,67	0,67
3.10^{-1}	3.10^{16}	0,43	0,37

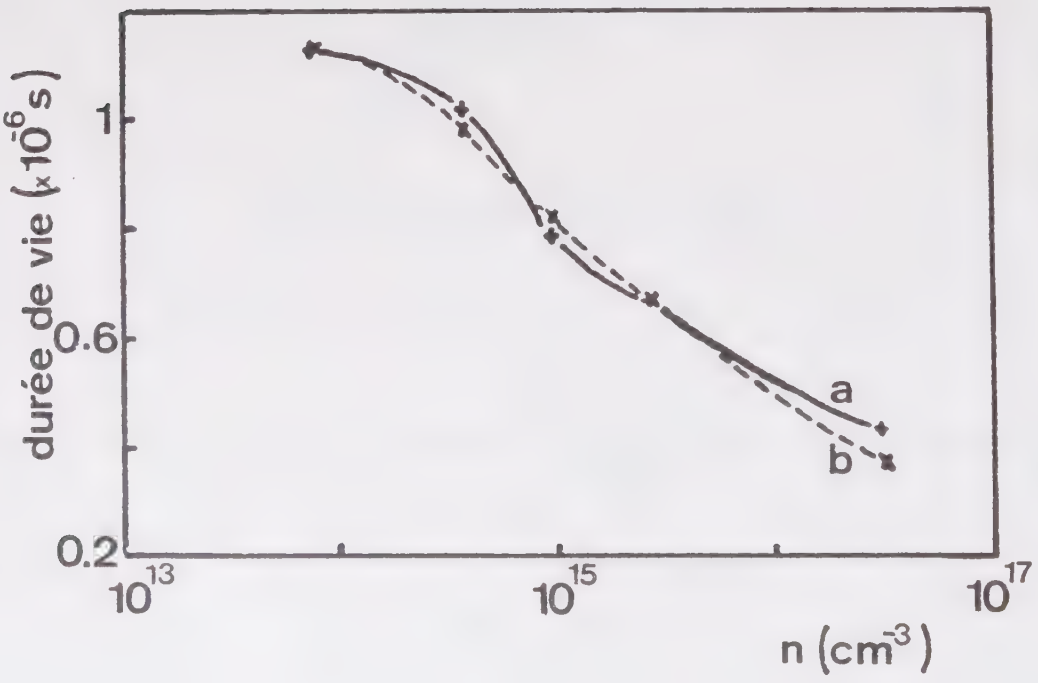


Figure C.3

Chapitre H

POLARISATION

H.1. MISE EN EVIDENCE

Nous avons déjà parlé de l'effet stabilisateur d'un éclairement interbande prolongé. Nous avons de même signalé que l'effet est faible ou inexistant en l'absence de champ électrique appliqué. Nous allons présenter dans ce paragraphe plusieurs résultats expérimentaux qui vont nous permettre de mieux cerner cet effet et le phénomène de polarisation dans le matériau.

Nous avons remarqué une différence de comportement entre des échantillons que nous appellerons type LETI (majorité des cristaux LETI, certains cristaux EG & G et Strasbourg) et d'autres que nous appellerons type EG & G (majorité des cristaux EG & G, certains cristaux LETI et Strasbourg).

H.1.1. Cristaux type LETI

H.1.1.1. Présentation du phénomène

En détection nucléaire, les impulsions dues aux paires créées par l'irradiation ne commencent à apparaître qu'à partir d'une tension appliquée de l'ordre de 100 volts. L'amplitude des impulsions augmente ensuite avec la tension appliquée. Le spectre nucléaire s'étale en énergie avec l'augmentation de la tension appliquée. La figure H.1 montre un exemple d'étalement du spectre avec la tension pour un échantillon LETI soumis à 1100 V (a) et 1300 V (b).

Les pics n'arrivent cependant jamais à la position attendue même pour des tensions élevées. La figure H.1(b) montre que même à 1300 V, le pic ^{241}Am n'est pas à 59,6 keV.

Nous remarquons de même sur les figures H.1(a) et H.1(b) que l'efficacité est toujours plus grande quand l'électrode positive est irradiée que quand l'électrode négative l'est.

En manipulation de courant thermiquement stimulé, l'augmentation du champ appliqué fait apparaître des pics inexistants sous faible champ. Le tableau suivant présente un exemple de l'effet d'augmentation du champ :

	Température du maximum				
Champ		111		202	400 V/cm
	96	114	~170	202	4000 V/cm

H.1.1.2. Effet d'un éclairement interbande prolongé

- En détection nucléaire, un éclairement prolongé amène les pics à leur position normale. La figure H.1 (c) montre l'étalement du spectre de la figure H.1(b) après un éclairement prolongé.

Après cet éclairement, l'efficacité devient plus grande quand l'électrode négative est irradiée que quand l'électrode positive l'est. Ce résultat paraît normal, car le produit mobilité-durée de vie étant plus grand pour les électrons que pour les trous et si le champ électrique est pratiquement uniforme, l'efficacité est plus importante quand l'électrode négative est irradiée. La figure H.1 montre l'inversion du rapport des efficacités après éclairement prolongé.

- En manipulation de courant thermiquement stimulé, le spectre présente après éclairement 8 pics et le pic à 170 K domine largement les autres.

- Si nous éclairons l'échantillon du côté de l'électrode négative par une lumière fortement absorbée à la surface, l'éclairement n'a aucun effet.

L'éclairement par cette même lumière de l'électrode positive présente par contre un effet important.

- L'effet d'un éclairement prolongé sur le spectre de photoconductivité mesurée dans la direction de l'axe c et due à une excitation lumineuse tombant normalement sur l'une des faces peut être décrit par (paragraphe F.1.2.) :

Pour l'électrode positive :

. une diminution du photocourant pour les longueurs d'onde inférieures à celle du pic excitonique ;

. un déplacement de la position du pic excitonique vers les grandes longueurs d'onde.

Pour l'électrode négative :

. un relèvement général du photocourant pour toutes les longueurs d'onde.

De Vore [1] a fait un calcul donnant le spectre de photoconductivité d'un semiconducteur quelconque en fonction de divers paramètres en particulier de la recombinaison en surface. Il a remarqué que si cette recombinaison augmente, le photocourant diminue pour les fortes absorptions et le pic de photoconductivité se déplace vers les faibles absorptions. C'est ce que nous avons quand l'électrode positive est concernée.

Nous pouvons dire alors que l'éclairement prolongé a pour effet d'augmenter la recombinaison en surface du côté de l'électrode positive. Le champ électrique à l'électrode positive diminuerait donc sous l'effet de l'éclairement.

Pour l'électrode négative, le relèvement du photocourant traduit par contre une augmentation du champ électrique à cette électrode.

H.1.1.3. Effet d'une irradiation prolongée

Une irradiation prolongée provoque les mêmes effets que l'éclairement prolongé : étalement du spectre nucléaire. Elle est plus efficace quand l'électrode positive est irradiée. Les effets sont cependant moindres que pour un éclairement prolongé, l'irradiation créant en effet moins de paires que l'éclairement.

La figure H.2 montre l'étalement du spectre de ^{241}Am après une irradiation avec une source de 100 mC pendant 70 heures.

H.1.1.4. Structure métal-isolant-semiconducteur

A l'aide de l'appareillage de dépôt ionique, nous avons déposé une couche de Al_2O_3 sur un échantillon LETI puis un contact palladium. Sur l'autre face, nous avons déposé un contact palladium directement sur HgI_2. Cette structure métal-alumine-HgI_2-métal a été ensuite essayée en détection nucléaire, le côté alumine étant polarisé positivement.

Sous très faible tension (~2 volts), le spectre nucléaire est tout de suite étalé. La résolution est bonne pour les énergies faibles, mais très mauvaise sinon nulle pour les grandes énergies (Fig. H.3.a). Ce spectre est stable dans le temps.

Dès que nous augmentons la tension (~ 3 volts), nous observons une polarisation très rapide avec un recul général du spectre et une diminution de l'amplitude des impulsions (Fig. H.3.b).

L'amplitude des impulsions commence à réaugmenter et le spectre à s'étaler avec l'augmentation de la tension appliquée. Dès 12 volts, l'étalement du spectre est presque terminé (Fig. H.3.c) et à 100 volts le taux de comptage revient à la valeur observée avant rétrécissement (Fig. H.3.d).

Ce comportement est très différent de celui des échantillons LETI sans alumine dont le spectre s'il s'étalait avec la tension n'arrivait cependant jamais à la largeur attendue.

L'épaisseur d'alumine déposée est inférieure à 100 Å. Pour une épaisseur supérieure l'étalement du spectre est obtenu pour des tensions plus élevées. Pour des épaisseurs encore plus grandes, le spectre n'arrive pas à la largeur attendue même pour des tensions élevées comme avec les échantillons LETI sans alumine. Le rétrécissement initial est cependant observé quelle que soit l'épaisseur d'alumine.

Le recul du spectre est très atténué ou inexistant si une structure MIS ayant une couche isolante épaisse est réalisée du côté de l'électrode négative.

H.1.2. Cristaux type EG & G

En détection nucléaire, le comportement de ces échantillons est le même que celui des échantillons type LETI avec une couche d'alumine mince. Le spectre est étalé sous faible tension appliquée avec une résolution mauvaise pour les grandes énergies (Fig. H.4.a). Pour des tensions plus grandes, le spectre se rétrécit (Fig. H.4b). Puis enfin le spectre recommence à s'étaler avec l'augmentation de la tension et le taux de comptage retrouve sa valeur d'avant rétrécissement vers 100 vots (Fig H.4.c).

En manipulation de courant thermiquement stimulé, le spectre présente 8 pics et le pic à 170 K domine tous les autres.

H.1.3. Conclusions

La série de manipulations qui vient d'être présentée nous permet de déduire quelques remarques sur le profil du champ électrique et la polarisation dans HgI_2.

- *Echantillons type LETI*

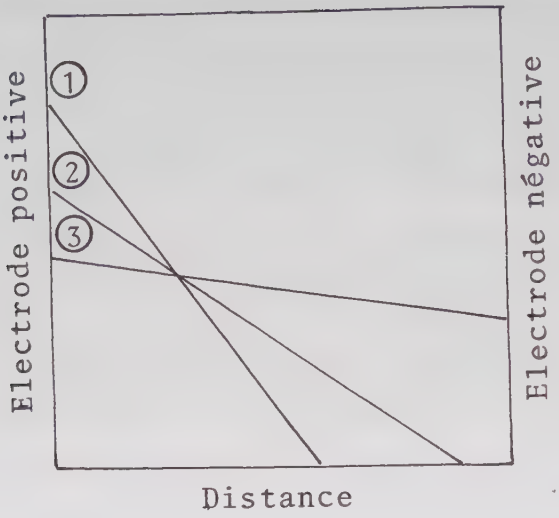
Le champ n'est pas uniforme à faible tension appliquée. Il est intense près de l'électrode positive et faible ou nul à l'électrode négative.

L'augmentation de la tension appliquée amène une diminution du champ à l'électrode positive et une augmentation à l'électrode négative. Elle tend à rendre le champ uniforme. Cependant le champ reste toujours plus important à l'électrode positive même pour une tension appliquée élevée (exemple de la figure H.1).

Un éclairement ou une irradiation prolongés de l'électrode positive rend, par contre, le champ presque uniforme.

La comparaison entre un éclairement ou une irradiation prolongés et une augmentation de la tension appliquée nous montre qu'il produisent des effets analogues (spectres de TSC, élargissement du spectre nucléaire). La seule différence réside dans l'amplitude, plus importante, dans le cas de l'éclairement, des effets observés. Nous pouvons donc conclure que l'éclairement ou l'irradiation prolongés sont équivalents à l'application d'une tension très élevée.

Le profil de champ électrique que nous supposons peut être décrit par le schéma suivant :



Au début [1], le champ est concentré près de l'électrode positive. Pour une augmentation de la tension appliquée, le champ s'étend dans l'échantillon [2]. Enfin pour un éclairement ou une irradiation prolongés, le champ devient presque uniforme [3].

Le champ initialement important à l'électrode positive a été déjà signalé par Martin [3], Joly [4] et Lanyi [5].

L'éclairement assurant l'étalement du spectre n'est pas nécessaire si on utilise une structure métal-isolant-semiconducteur polarisée positivement et où l'épaisseur de l'isolant est faible (inférieure à 100 Å). Dans ce cas, nous observons l'évolution ③ → ① → ② → ③ du profil du champ électrique. L'évolution initiale ③ → ① est analogue à la polarisation observée sur les détecteurs CdTe [2].

- *Echantillons type EG & G*

La même évolution du profil du champ électrique et du spectre nucléaire que dans les structures MIS, y est observée : une polarisation initiale type CdTe suivie d'un élargissement du spectre avec la tension.

H.2. ESSAI DE COMPREHENSION DES PHENOMENES

Des mesures d'effet photovoltaïque ont révélé une charge d'espace négative. Martin [3] a aussi trouvé une charge d'espace négative. Nous pouvons alors penser que HgI_2 est légèrement de type p.

Pour les échantillons EG & G, nous n'observons aucune polarisation à très faible tension (~ 2 volts). L'amplitude des impulsions dues à l'irradiation est celle attendue et le taux de comptage est constant dans le temps. Nous pouvons alors penser qu'à cette tension et considérant la haute résistivité du matériau, la zone de charge d'espace s'étend dans presque tout l'échantillon.

Quand on augmente la tension, l'amplitude des impulsions et le taux de comptage diminuent. Nous proposons que l'échantillon étant complètement déserté, une augmentation de la tension amènerait une injection d'électrons par l'électrode négative. Ces électrons peuvent être capturés par des niveaux profonds situés près du milieu de bande et initialement neutres ou positifs. La charge d'espace négative augmente et la largeur de la zone désertée diminue ainsi. Cette injection d'électrons a été limitée par la réalisation d'une structure MIS polarisée négativement pour laquelle nous n'avons observé qu'une faible diminution de l'amplitude des impulsions. Une augmentation ultérieure de la tension appliquée fait de nouveau croître la largeur de la zone désertée.

Pour les échantillons LETI, la concentration des niveaux profonds qui capturent les électrons serait plus grande et dans ce cas l'extension de la zone désertée sous l'effet de l'augmentation de la tension reste faible.

Un éclairement interbande tombant sur l'électrode positive assure l'injection d'un nombre important de trous qui vont alors neutraliser la charge négative des niveaux profonds. La zone de charge d'espace s'étend alors pour une même tension appliquée.

Nous avons vu qu'une couche épaisse d'isolant n'a aucun effet sur l'augmentation de l'amplitude des impulsions. Une couche de moins de 100 Å d'épaisseur permet par contre à l'amplitude d'atteindre sa valeur attendue pour des tensions assez faibles (~ 100 V). Nous pouvons alors invoquer un abaissement du niveau de

Fermi du métal, par la tension positive appliquée, jusqu'au maximum de la Bande de Valence de HgI_2. La faible épaisseur de l'isolant permet alors un passage, par effet Tunnel, des électrons de la Bande de Valence de HgI_2 vers le métal, ou ce qui revient au même, une injection de trous dans HgI_2. L'effet d'une couche mince d'isolant serait donc le même que celui d'un éclairement de l'électrode positive.

BIBLIOGRAPHIE

[1] H.B. DE VORE, Phys. Rev. 102, 86 (1956)

[2] P. SIFFERT, J. BERGER, C. SCHARAGER, A. CORNET, R. STUCK et R.O. BELL, H.B. SERREZE, F.V. WALD, IEEE Trans. Nucl. Sci. NS23, n° 1, 159 (1976).

[3] G.M. MARTIN, P. BACH et P. GUETIN, Appl. Phys. Lett. 25, n° 5, 286 (1974).

[4] J.P. JOLY, Thèse Grenoble (1978).

[5] S. LANYI, J. DIKANT, M. RUZIČKA, Act. Phys. Slov. 28, n° 3 210 (1978).

FIGURES

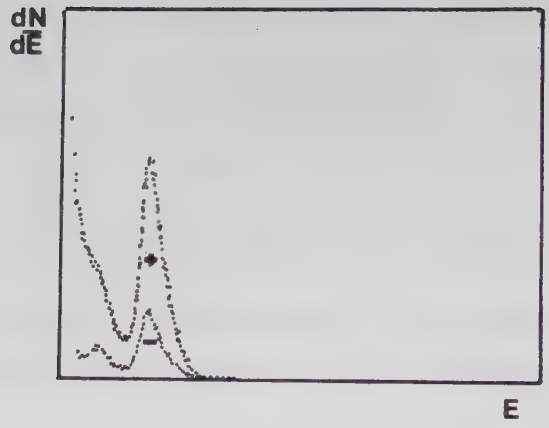
H.1 : Spectre ^{241}Am d'un échantillon LETI à 1100 volts (a) et 1300 volts (b) avant éclairement prolongé et à 1300 volts (c) après.

H.2 : Spectre ^{241}Am d'un échantillon LETI à 1000 volts : avant (a) et après (b) irradiation de l'électrode positive par une source de 100 mC pendant 70 heures.

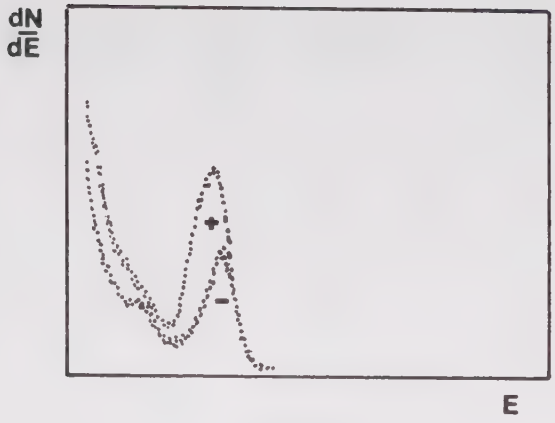
H.3 : Spectre ^{241}Am pour une structure métal-alumine-HgI_2 LETI-métal à 2 volts (a), 3 volts (b), 12 volts (c) et 100 volts (d).

H.4 : Spectre ^{241}Am d'un échantillon EGG à 1 (a), 3 (b) et 100 volts (c).

(a)



(b)



(c)

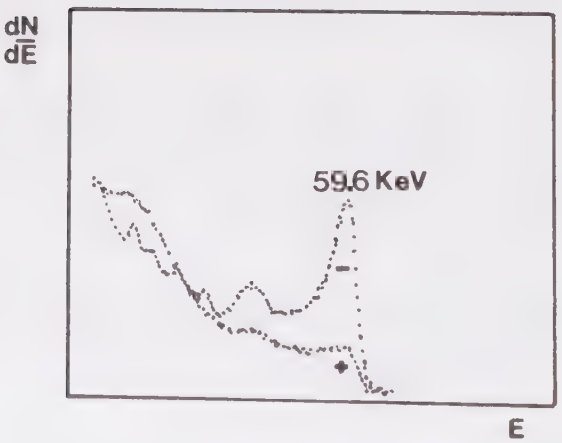
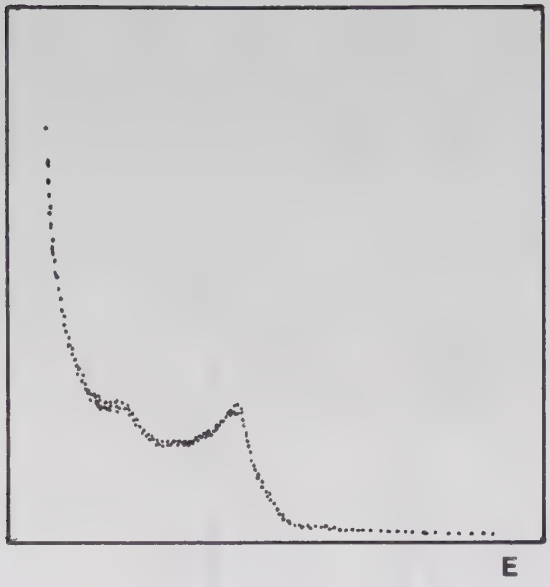


Figure H.1

(a)



(b)

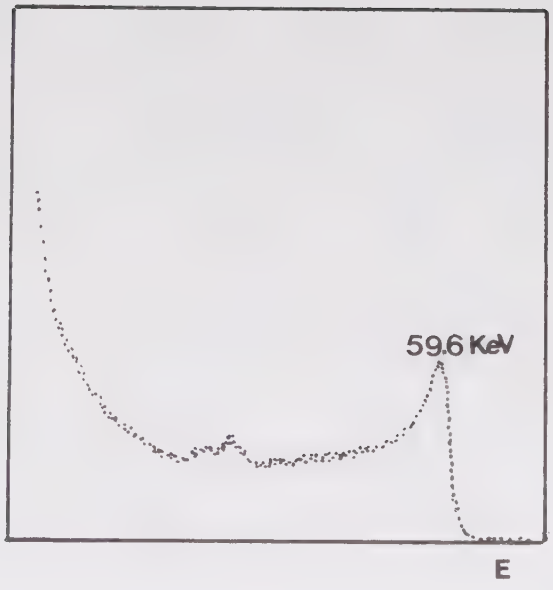
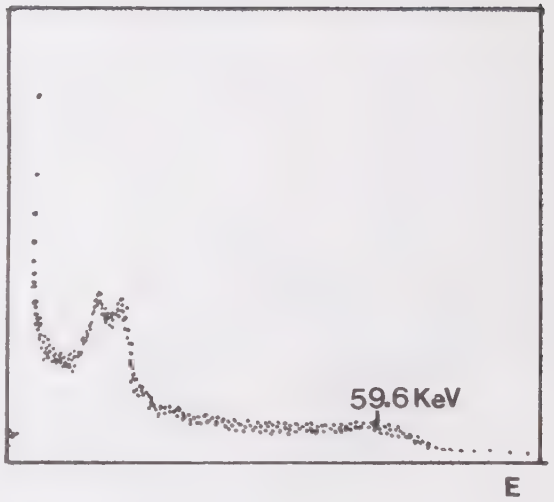
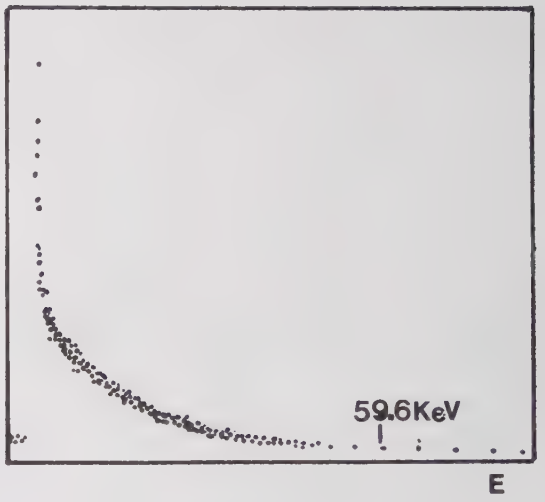


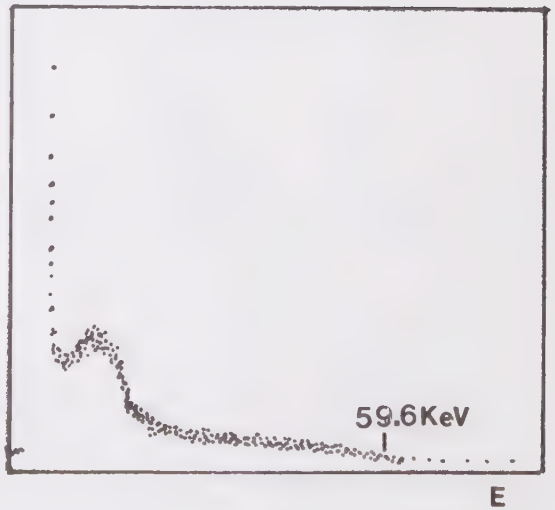
Figure H.2



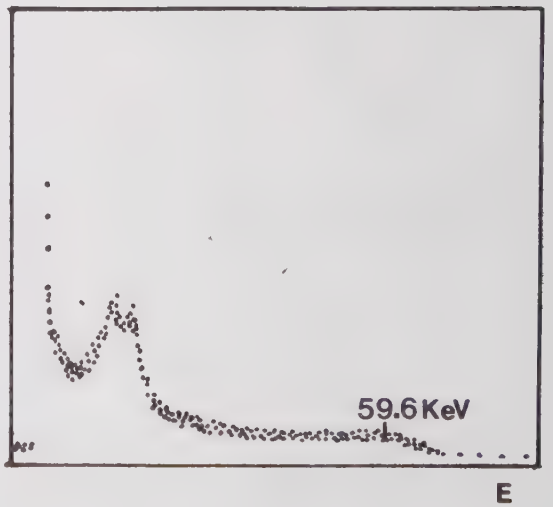
(a)



(b)



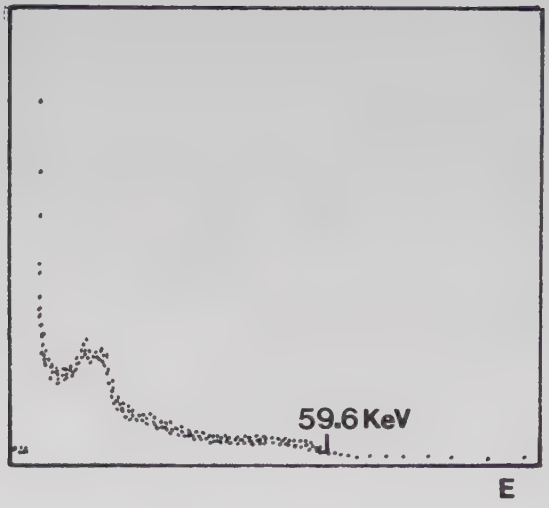
(c)



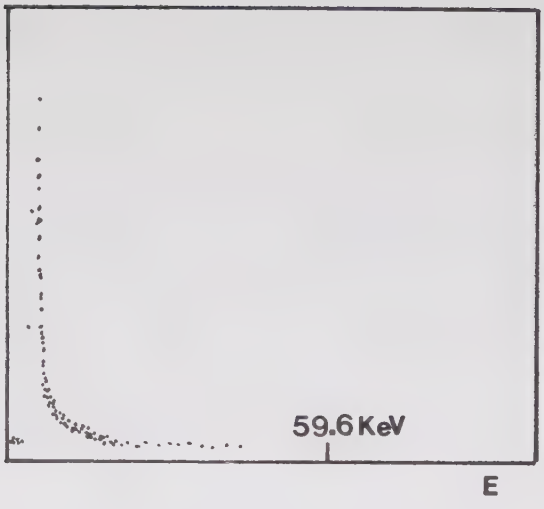
(d)

Figure H.3

(a)



(b)



(c)

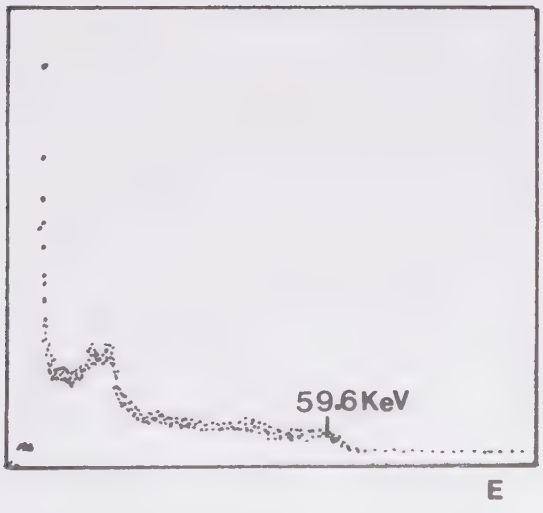


Figure H.4

CONCLUSION

Une partie importante du travail que nous venons de présenter a été consacrée à l'étude des niveaux profonds qui limitent la collecte de charges créées par le rayonnement. Nous avons mis en évidence des niveaux communs à tous les cristaux et à présenter donc un modèle susceptible de décrire le comportement du matériau HgI_2 actuel.

La question fondamentale qui se pose au stade actuel de la connaissance de ce matériau est l'origine de ces pièges. Le fait que ces niveaux soient communs à tous les cristaux, réalisés par des techniques différentes (solution ou phase vapeur), à partir de matériaux de départ également différents (HgI_2 commercial purifié ou synthèse directe à partir de Hg et I_2), tend à accréditer l'hypothèse qu'ils ne sont pas dus à des impuretés isolées mais plutôt à des défauts du réseau. La présence de tels défauts n'est pas surprenante dans la mesure où la structure lamellaire du matériau permet des glissements importants des couches l'une sur l'autre.

En partant de cette hypothèse et du modèle élaboré il serait nécessaire d'étudier d'une manière systématique, en collaboration étroite avec un laboratoire de cristallogénèse, l'influence de chaque type de défaut de structure.

Dans une deuxième partie, nous avons présenté des phénomènes nuisibles au fonctionnement en détection nucléaire. Ces phénomènes sont plus ou moins importants suivant les cristaux. Ils ont pu être supprimés soit par un éclairement interbande prolongé ou une irradiation de l'électrode positive soit par la réalisation d'une structure métal-isolant-semiconducteur polarisée positivement. Une

explication tenant compte de l'influence de niveaux d'énergie ayant capturé des électrons a été proposée. Ces niveaux sont neutralisés par l'injection de trous amenée soit par l'éclairement ou l'irradiation soit par l'intermédiaire d'une structure MIS si la couche isolante est mince.